



# Síntesis, caracterización y propiedades de hidróxidos dobles laminares

Jobbágy, Matías  
2003

Tesis Doctoral

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales  
Universidad de Buenos Aires

[www.digital.bl.fcen.uba.ar](http://www.digital.bl.fcen.uba.ar)

Contacto: [digital@bl.fcen.uba.ar](mailto:digital@bl.fcen.uba.ar)

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Fuente / source:

Biblioteca Digital de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales - Universidad de Buenos Aires

***Síntesis, Caracterización y Propiedades de  
Hidróxidos Dobles Laminares***

**Tesis de Doctorado en Ciencias Químicas**

**Matías Jobbágy**

**Director: Alberto E. Regazzoni**

**DQIAyQF, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales,  
Universidad de Buenos Aires**



**2003**

Nº 3553



EL PRESENTE TRABAJO FUE REALIZADO EN EL GRUPO DE QUÍMICA INORGÁNICA DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA, ANALÍTICA Y QUÍMICA FÍSICA DE LA FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES, DE LA UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES, BAJO LA DIRECCIÓN DEL DR. ALBERTO E. REGAZZONI, DE LA UNIDAD DE ACTIVIDAD QUÍMICA, CNEA, Y SE PRESENTA PARA OPTAR POR EL TÍTULO DE DOCTOR DE LA UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES.

Al Dr. Papi y a la Dra. Mami

## *Resumen*

En este trabajo de tesis se explora la síntesis, la caracterización y algunas de las propiedades más relevantes de los Hidróxidos Dobles Laminares (HDL). En función de la composición de los sólidos sintetizados y los aspectos o propiedades que son evaluados en los mismos, resulta natural dividir este trabajo en dos partes principales. Los contenidos de dichas partes se resumen a continuación.

### **Primera parte**

La primera parte consiste en un estudio básico de la potencial aplicación de un HDL sintético de Mg(II) y Al(III), en procesos de depuración de efluentes. Se plantean dos casos, en donde se utiliza el HDL intercalado con cloruro o dodecilsulfato para la remoción de aniones tóxicos o moléculas orgánicas neutras, respectivamente.

En el primer caso se estudia el intercambio iónico a 298 K y pH constante, entre el cloruro y tres aniones de interés ecotoxicológico: el cromato, al arseniato y el hexacianoferrato(III). Las reacciones de intercambio competitivo con carbonato, sulfato y oxhidrilo también son evaluadas. El fenómeno de intercambio aniónico es descrito en términos de la convención de Gapon. Las desviaciones del comportamiento ideal de las actividades de los aniones en la fase sólida son tratadas según el modelo de soluciones regulares. Las características de los procesos de adsorción de borde y su contribución al proceso de inmovilización son discutidas. También se estudia la estabilidad de esta fase sólida frente a la disolución ácida. A valores de pH menores que 4, la disolución sigue régimen de volumen contráctil. Se presenta la dependencia con pH y la constante de velocidad características a 298 K.

En el segundo caso se utiliza un HDL híbrido sintético de Mg(II) y Al(III), intercalado con dodecilsulfato, para la sorción de moléculas orgánicas neutras. Se estudian aspectos concernientes a la incorporación de moléculas neutras al seno del sólido. La modificación estructural que implica la incorporación de solventes neutros en el espacio interlaminar se discute en términos de la expansión (swelling) y/o delaminación del sólido híbrido. La capacidad de sorción (constante de partición) de tolueno y nitrobenceno (contaminantes modelo) en medios acuosos a 298 K es evaluada. El perfil característico de las isothermas de adsorción-partición (adsolubilización) es discutido.

## Segunda parte

La segunda parte comprende el desarrollo de un procedimiento novedoso de síntesis de HDL  $\text{Ni}_{1-x}\text{Cr}_x(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{x/2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . La aproximación se basa en la utilización de la precipitación homogénea mediante de la hidrólisis térmica de la urea. Este procedimiento se realiza en una sola etapa utilizando un reactor de microondas operado en condiciones hidrotérmicas. Un esquema del proceso de precipitación homogénea de la fase mixta  $\text{Ni}_{1-x}\text{Cr}_x(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{x/2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  es presentado. Este esquema se discute en términos de las especies solubles cinéticamente favorecidas y termodinámica estables de ambos cationes, así como las posibles especies mixtas. Las fases sólidas obtenidas son caracterizadas tanto en composición química como en cristalinidad, en intervalo de composiciones  $0.15 < x < 0.5$ . El efecto de las variables principales (tiempo y temperatura de envejecimiento, contenido de Ni(II), de Cr(III) y de urea) sobre dichas características es evaluado. El papel del calentamiento microondas y su influencia en la velocidad de síntesis es discutido. La familia de HDL sintetizados en la etapa anterior es sometida a descomposición térmica con rampa de temperatura programada y en atmósfera controlada. El proceso de descomposición térmica del HDL es revisado y comparado con sistemas HDL análogos. La interconversión y recocido de los óxidos mixtos es explorada en el intervalo de temperatura 723 K-1123 K. Las fases oxídicas resultantes son caracterizadas en términos de abundancia, cristalinidad y composición (dopaje).



## ***Abstract***

In this thesis work the synthesis, the characterization and some of the most relevant properties of Double Layered Hydroxides (LDH) are explored. In function of the composition of the synthesized solids and the aspects or properties that are evaluated in the same ones, it is natural to divide this work in two main parts.

### **First part**

The first part consists on a basic study of the potential application of a synthetic HDL of Mg(II) and Al(III), in effluent depuration processes. Two cases are studied: where the LDH is used intercalated with chloride or dodecylsulphate for the removal of toxic anions or neutral organic molecules, respectively. In the first case the ionic exchange between the chloride and three anions of ecotoxicological interest: chromate, arsenate and ferricyanide is studied at 298 K and at a constant pH. The reactions of competitive exchange with carbonate, sulfate and hydroxyls are also evaluated. The anionic exchange process is described in terms of the Gapon convention. The deviations of the ideal behavior of the activities of the anions in the solid phase are treated according to the regular solution's model. The characteristics of the border adsorption phenomena and their contribution to the immobilization process are also discussed. The stability of this solid phase is studied. To values of pH lower than 4, the breakup follows régime of contractile volume. The dependence with pH and the kinetic constant at 298 K are presented.

In the second case a synthetic hybrid HDL of Mg(II) and Al(III) is used, intercalated with dodecylsulphate, for the sorption of neutral organic molecules. Concerning aspects are studied to the incorporation of neutral molecules within the solid. The structural modification that implies the incorporation of neutral solvents into the interlaminar space is discussed in terms of the swelling and/or delamination of the hybrid solid. The sorption capacity (partition constant) of toluene and nitrobenzene (model pollutants) in aqueous solution at 298 K is evaluated. The characteristic profile of the adsorption-partition isotherms (adsolubilization) it is discussed.

### **Second part**

The second part understands the development of a novel procedure of synthesis of

$\text{Ni}_{1-x}\text{Cr}_x(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{x/2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  LDH phase. The approach is based on the use of the homogeneous precipitation by means of the thermal hydrolysis of urea. This procedure is carried out in a single stage using a microwave reactor operated under hydrothermal conditions. An outline of the process of homogeneous precipitation of the Ni(II)-Cr(III) LDH phase is presented. This outline discusses in terms of the soluble species kinetically favored and/or thermodynamic stable of both cations, as well as the possible mixed moieties. The obtained solid phases are characterized as much in chemical composition as in crystallinity, in interval of compositions  $0.15 < x < 0.5$ . The effect of the main variables (time and aging temperature, content of Ni(II), of Cr(III) and of urea) is evaluated. The role of the microwave heating and their influence in the synthesis speed is discussed. The family of HDL synthesized in the previous stage is subjected to thermal decomposition with programmed temperature and in controlled atmosphere. The process of thermal decomposition of the HDL is revised and compared with similar LDH systems. The interconversion and annealing of the mixed oxides are explored in the interval of temperature 723 K-1123 K. The resulting oxidic phases they are characterized in terms of abundance, crystallinity and composition.

## Agradecimientos Académicos

...al INQUIMAE, por reconocer mi trabajo desde tempranas instancias y otorgarme mi primer beca de estudiante

...a la UBA, por formarme como alumno y docente, por becarme y por permitirme desarrollar esta tesis doctoral con un sueldo a fin de todos éstos meses !!!!!

...a mi AMIGO Galo "Kuato" Soler Illia por invitarme a trabajar con él

...a mi primer director, Miguel A. Blesa, por considerarme parte del grupo desde el primer día, aún siendo yo nada más que un protobecario *ad honorem*, y él, un QUIMICO con mayúsculas

...a mi director de tesis, Alberto E. Regazzoni, por lo anterior, por sus ideas, por exigirme la superación de mis propias expectativas y por robustecer este trabajo con una inmensa dedicación y todo su rigor fisicoquímico

...al Dr. Roberto Candal y la Dra. Elsa Sileo por compartir permanentemente sus vastos conocimientos

...al Dr. Miguel Laborde y todo su grupo, por abrirme sus puertas y permitirme volcar mi aprendizaje en la ciencia aplicada

...a Sara, mi consejera de tesis, por cuidarme, respaldarme, entusiasmarme y aconsejarme en serio

...a todos mis compañeros, ya amigos, de la UAQ, Pedro, Luis, Vivi, Adrián, Mayu, Ariel, Esteban, Chechu, Sandro por tratarme como uno más desde el primer día y hacer del lugar de trabajo algo realmente lindo

...a Paula Angelomé, por toda su colaboración en la primer parte de este trabajo

...a Esteban Clavero, por toda su participación en la segunda parte de este trabajo

...al Departamento de Materiales, CAC, CNEA, por toda la ayuda en materia de TEM, SEM y EDS

...a Mabel Tudino, Jorge Stripeikis y a mi amiga Lili d'Huicque, del Laboratorio de Análisis de Trazas, por toda la ayuda con las determinaciones de AAS

...y a cualquier desafortunado científico que se flagele leyendo hasta el final este ladrillo (...si a usted le cuesta leerlo, imagínese lo que a mí me costó escribirlo!!!!)



## Agradecimientos del alma

*Cuando empezó para mí toda esta historia de la química, estaba bastante convencido que con pasión, esfuerzo y paciencia se podía alcanzar el objetivo del doctorado. El camino fue largo y cansador, fue como subir a la cumbre de una montaña alta y lejana. Pero es precisamente en esas cumbres donde uno mira al horizonte, al infinito, y curiosamente ve con mucha mas claridad el interior de su propia vida...*

*Hoy siento haber llegado a ese lugar, pero con la grata sorpresa de alcanzar éste momento de la vida viendo que no me alcanzan las palabras para agradecer a toda la gente que amo y necesito. Esto me hace sentir uno de los tipos más afortunados del mundo... justamente por eso trataré de plasmar y testimoniar esta felicidad en forma escrita.*

*Además, siempre sentí que las cosas más lindas que a uno le suceden en la vida sólo cobran real sentido en el momento en que uno las puede compartir con la gente que ama. Por eso, ahí van estos agradecimientos, que también son una dedicatoria...*

...a toda mi familia en general, que apoyó este proyecto y deseó este momento durante éstos años. A mis hermanos Esteban y Carolina, mi cuñada Marisa y mis sobrinos, Luisito y Clemente. Chicos, sólo deseo que en el futuro nuestros hijos se quieran tanto como nos queremos y necesitamos nosotros. A mis tíos y primos, por todos los lindos momentos juntos.

...a ñusy (  )

...a selene (  )

...a mis amigos y amigas de siempre, José I. "josesito", Andrés "andresito" I., Martín "tincho-bala" B., Pedro "coon" A., Miguel "miguel" M., Andrés "druslo" P.M., Ale "Schulz" M., Javier "teacher", G.Z., Pablo "topo" R.M., Giuliana "giuli" S., Irene "ire" D. e Ines "ine" S.

...a mis queridas amigas químicas, de la carrera, del doctorado, del presente y del futuro, Astrid G., Diana "diani" W. (que es re-buena!), Liliana "lili" C, Carolina "caro" G., Valeria "vale" L., Mariana "mari" G. (es re-buena también!!!), Paula "pauli" D, Liliana "lili"d'H., Anita Z., Natalia "nati" E., Maria Julia "julia" R., Karina "kari" F., Carola M. y Vanina "vani" K.

...a mi ahora ex-director Alberto, por todos los consejos de amigo, los momentos extra-académicos que disfrutamos, los wiskeys y los viajes a los congresos.. ah!!!, hablando de eso, en el próximo, me vas a prestar de una vez por todas la 4x4!!!!???

...a Elsa, por su amistad, sus consejos y por recordarme la importancia de los principios éticos y los valores morales

...a Pedro M., Ma. Laura J. y Dani L. por darme un fuerte apoyo en los momentos más difíciles

...a **Gabbo's**



...a mis amigos de la facu Pancho, Nano, Garbis, Nico, Damián, Fernando, Luciano, German, Guason, Cironi, Lisandro, Diego, Gustavo, Poxi, Lancha, Rantes, Rusjan, Ale, Coco, Jorge, Joe, Galo, por las infinitas cosas vividas y bebidas

...ahora especialmente a Lancha, Rusjan, Javier y Poxi, gracias por la amistad profunda, los consejos sabios, y por cuidarme y acompoñarme siempre, pase lo que pase...

...a Galo, por pasar de ser mi ayudante a ser mi compañero, luego a ser mi amigo y a esta altura, mi hermano mayor químico

...a Mayu, Javier y Karin, que además de brindarme su amistad éstos años (espero que muchos más todavía!!), me ayudaron con la corrección de este ladrillo

Auspician esta Tesis doctoral los siguientes anunciantes:

*M.O.N.S.A., Coca-Cola, Aldrich, Closer, Mc.Donalds, Fratelli Branca, L'Averno, Chivas Brothers, Flucka, Nobleza Piccardo, Establecimiento Las Marias, Varig, Texas Instruments, Verbatim, EG Records, Ardbeg, Bacardi, Asatej, Cablevision, National Geographic Society, Agfa, Crónica TV, Papel Prensa, Leffe, Samuel Adams, Japan Rails, Aerocontinente, Gibraltar, Guinness, Siemens, Philips, Canadian Airlines, Affaire (Recoleta), Merck, Roman, Justerini & Brooks, Supermercados Jumbo, Massalin Particulares, Aries Films, Rocca&Cherniasky, Demonio-Paris, Private Films, British Airways, Unilever, Shimadzu, Twinings, Kikkoman, La Caja Seguros, Papel Prensa, HP, Epson, Samsung, KLM.*

## Indice

### **CAPÍTULO 1. *Introducción: pasado, presente y futuro de los Hidróxidos Dobles Laminares.***

<b>1.1-¿Qué es un HDL?</b>	1
<b>1.2-La estructura del HDL.</b>	2
<b>1.3-Hidróxidos laminares dobles (HDL); aspectos generales.</b>	4
1.3.1-La naturaleza de sus cationes constituyentes.	5
1.3.2-El valor de x; sus implicancias en la estabilidad, la estructura y el grado de hidratación del HDL.	6
1.3.3-Naturaleza del anión.	10
<b>1.4-Implicancias de los HDL en ciencia de materiales.</b>	11
<b>1.5-Objetivos fundamentales de este trabajo.</b>	13
1.5.1-Primera Parte.	13
1.5.2-Segunda Parte.	14
<b>1.6-Referencias.</b>	15

### **CAPÍTULO 2. *Intercambio de aniones de importancia ecotoxicológica.***

<b>2.1-Introducción.</b>	17
2.1.1-Objetivos.	18
2.1.2-Ecotoxicología de As(V), Cr(VI) y hexacianoferrato(III); su inmovilización.	18
2.1.3-Aspectos generales del intercambio iónico.	21
2.1.4-Quimisorción de aniones en HDL.	33
<b>2.2-Experimental.</b>	42
2.2.1-Síntesis.	42
2.2.2-Characterización.	43
2.2.3-Experimentos de adsorción e intercambio.	43
2.2.4-Experimentos de disolución.	44
2.2.5-Movilidad electroforética.	44
<b>2.3-Resultados y discusión.</b>	45
2.3.1-Characterización del HDL Mg(II)-Al(III)(Cl).	45
2.3.2-Remoción de As(V), Cr(VI) y hexacianoferrato(III).	47

2.3.3-Constantes de intercambio.	59
2.3.4-Quimisorción de arseniato en HDLs.	69
2.3.5-Disolución de hidrotalcita.	76
2.3.6-Implicancias del intercambio aniónico en el tratamiento de efluentes.	82
2.4-Conclusiones.	84
2.5-Referencias.	85

### **CAPÍTULO 3. *Organo-hidrotalcitas: sorción de moléculas orgánicas.***

3.1-Introducción.	91
3.1.1-Objetivos.	93
3.1.2-Estructura de HDLs híbridos.	93
3.1.3-Expansión del espaciado interbasal de HDLs híbridos.	94
3.1.4-Delaminación de HDLs híbridos.	95
3.1.5-Partición en sistemas SLH/solución acuosa.	96
3.2-Experimental.	98
3.2.1-Síntesis de $Mg_{1-x}Al_x(OH)_2(DS)_x \cdot mH_2O$ .	98
3.2.2-Expansión del espacio interbasal.	98
3.2.3-Isotermas de sorción.	98
3.3-Resultados y discusión.	99
3.3.1-Formación de organo-HDLs por coprecipitación en dispersiones micelares.	99
3.3.2-Consecuencias estructurales de la solubilización de moléculas orgánicas en HT(DS).	103
3.3.3-Sorción de tolueno y nitrobenzeno a partir de solución acuosa.	110
3.3.4-Acerca de la factibilidad de remover contaminantes orgánicos.	112
3.4-Conclusiones.	113
3.5-Referencias.	114

### **CAPÍTULO 4. *Síntesis hidrotérmica de HDL Ni(II)-Cr(III) y obtención de óxidos mixtos.***

4.1.-Introducción.	117
4.1.1-El desafío (objetivos).	118
4.1.2-Reactores de microondas para la síntesis de materiales.	119
4.1.3-Métodos homogéneos de precipitación.	120

4.1.4-Etapas en la precipitación de un hidróxido metálico.	121
4.1.5-Método de la urea.	123
4.1.6-Los distintos métodos de síntesis de HDLs.	126
4.1.7-¿Es posible obtener HDL Ni(II)-Cr(III) por nucleación homogénea?	127
<b>4.2-Experimental.</b>	132
4.2.1-Soluciones.	132
4.2.2-Síntesis.	133
4.2.3-Descripción del arreglo experimental utilizado.	133
4.2.4-Análisis de PXRD.	135
4.2.5-Análisis cristaloquímico por microscopía electrónica.	135
4.2.6-Análisis por Termogravimetría (TG) y Termogravimetría Diferencial (DTG).	136
<b>4.3-Resultados y discusión.</b>	137
4.3.1-Comportamiento del arreglo experimental. Evolución de la presión y de la temperatura.	137
4.3.2-Los sistemas de un solo catión (simples).	138
4.3.3-Los sistemas mixtos (HDL).	140
4.3.4-Mecanismo de precipitación.	157
4.3.5-Descomposición térmica de HDL Ni(II)-Cr(III) y formación de óxidos mixtos.	162
<b>4.4-Conclusiones finales.</b>	172
<b>4.5-Referencias.</b>	173

## **APÉNDICE I. *Fundamentos teóricos del calentamiento por radiación de microondas.***

<b>A.1-El calentamiento con microondas.</b>	181
<b>A.2-Referencias.</b>	185



## Glosario

- AAS: Espectrometría de Absorción Atómica (Atomic Absorption Spectroscopy)
- AFM: Microscopía de Fuerza Atómica (Atomic Force Microscopy)
- c.p.s.: Cuentas por Segundo
- CMC: Concentración Micelar Crítica
- CMI: Capacidad Máxima de Intercambio (Maximum Exchange Capacity)
- DS: Dodecilsulfato
- DTA: Análisis Térmico Diferencial (Differential Thermal Analyser)
- DTG: Termogravimetría Diferencial (Differential Thermo-Gravimetry)
- ED: Difracción de Electrones (Electron Diffraction)
- EDS: Espectrometría Dispersiva en Energía (Energy Dispersive Spectroscopy)
- EXAFS: Espectroscopía de Estructura Fina Extendida de Rayos X (Extended X-ray Absorption Fine Structure)
- FTIR: Espectrometría Infrarroja por Transformada de Fourier (Fourier Transformed Infrared)
- FWHM: Ancho de Pico a Media Altura (Full Width at Half Maximum)
- HDL: Hidróxido Doble Laminar
- LDH: Layered Double Hydroxide
- LDO: Oxido Laminar Doble (Layered Double Hydroxide)
- MAS-RMN: Resonancia Magnética Nuclear de Angulo Mágico
- PPXRD: Difracción de Rayos X de Polvos con Platina de control de temperatura
- PXRD: Difracción de Rayos X de Polvos (Powder X-Ray Diffraction)
- r.p.m.: Revoluciones por Minuto
- RMN: Resonancia Magnética Nuclear
- SEM: Microscopía Electrónica de Barrido (Scanning Electron Microscopy)
- STM: Microscopía de Efecto Túnel (Scanning Tunnel Microscopy)
- TEM: Microscopía Electrónica de Transmisión (Transmission Electron Microscopy)
- TG: Termogravimetría (Thermogravimetry)

look into your book of rules  
and tell me what you see  
are you all different  
are you just the same as me?

waiting for 1989  
we don't want no more war...

*Luca Prodan-Alberto Troglio-Diego Arnedo*

## *Capítulo 1*

### *Introducción: pasado, presente y futuro de los Hidróxidos Dobles Laminares*

El motivo de este capítulo introductorio es comentar el origen, descubrimiento y desarrollo de los Hidróxidos Dobles Laminares (HDLs), así como sus características primordiales y discutir sus implicancias en ciencia de materiales. Finalmente se hace una presentación de los objetivos generales del trabajo. Dos excelentes revisiones introductorias, cuya lectura es muy recomendable, pueden encontrarse en las Refs. 1 y 2; el primero cubre las aplicaciones de los HDL en el área de la catálisis heterogénea, y el segundo destaca la importancia de los HDL en la síntesis de compuestos de intercalación con distintas propiedades.

#### *1.1-¿Qué es un HDL?*

Un HDL, acrónimo derivado del inglés “Layered Double Hydroxide” ó LDH, es un hidróxido de estructura laminar, compuesto por dos, o más, cationes distintos, dispuestos en capas brucíticas; la sustitución isomórfica del catión divalente mayoritario por un catión trivalente genera un exceso de carga positiva que es compensado por la incorporación de aniones en el espacio interlaminar. Debido a que dichos aniones se encuentran unidos electrostáticamente a las láminas hidroxiladas, resultan ser fácilmente intercambiables por otros aniones presentes en solución. La historia de estos sólidos se remonta al siglo XIX. Cerca de 1842, se halló en Suecia un hidroxocarbonato de Magnesio y Aluminio mineral al que denominaron hidrotalcita. Por esos días fue descubierto un mineral análogo, que en lugar de Aluminio contiene Hierro, al que denominaron piroaurita. Posteriormente, los miembros de esta familia de compuestos naturales isoestructurales comenzó a ampliarse. La primera fórmula exacta de la hidrotalcita,  $Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$ , fue reportada por el profesor E. Manasse,<sup>3</sup> quien supuso que los carbonatos son esenciales para la existencia de este tipo de estructura. Años después, basándose en estudios de rayos X, Aminoff y Broomè



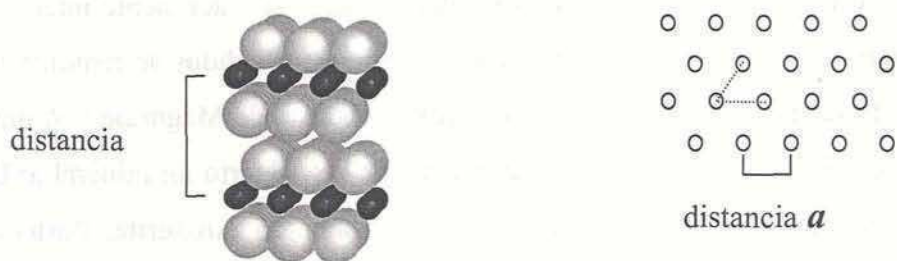
Broomè reconocieron la existencia de dos tipos hidrotalcita,<sup>4</sup> una de simetría romboédrica y la otra de simetría hexagonal, a la que denominaron manessita, en honor a Manesse. En 1942 Freitknecht<sup>5</sup> sintetizó una extensa serie compuestos Hidrotalcíticos a los que denomina “doppelschichtstrukturen” (estructuras de doble lámina), y les asigna la siguiente representación:



Freitknecht sostenía que la estructura consistía en laminas del hidróxido de un catión intercaladas con laminas del otro. Recién Allmann<sup>6</sup> y Taylor<sup>7</sup> en los años sesenta, sobre la base de experiencias de difracción de monocristal, reportan la estructura correcta. Paralelamente, ya en 1924 se reportaban trabajos, que tal vez sin saberlo claramente, utilizaban estructuras de tipo hidrotalcíticas en aplicaciones catalíticas.<sup>8</sup> Al principio de la década del setenta surgen las primeras patentes relacionadas con estos compuestos.<sup>9</sup> En la actualidad, un enorme porcentaje de las publicaciones sobre el tema corresponde a estudios netamente vinculados con la catálisis heterogénea y a la síntesis de compuestos de intercalación. A continuación veremos aspectos generales de la estructura, así como los casos de HDL naturales o sintéticos más comunes. Más adelante, se discuten los métodos de obtención, y se presentan algunas aplicaciones en ciencia de materiales.

## 1.2-La estructura del HDL.

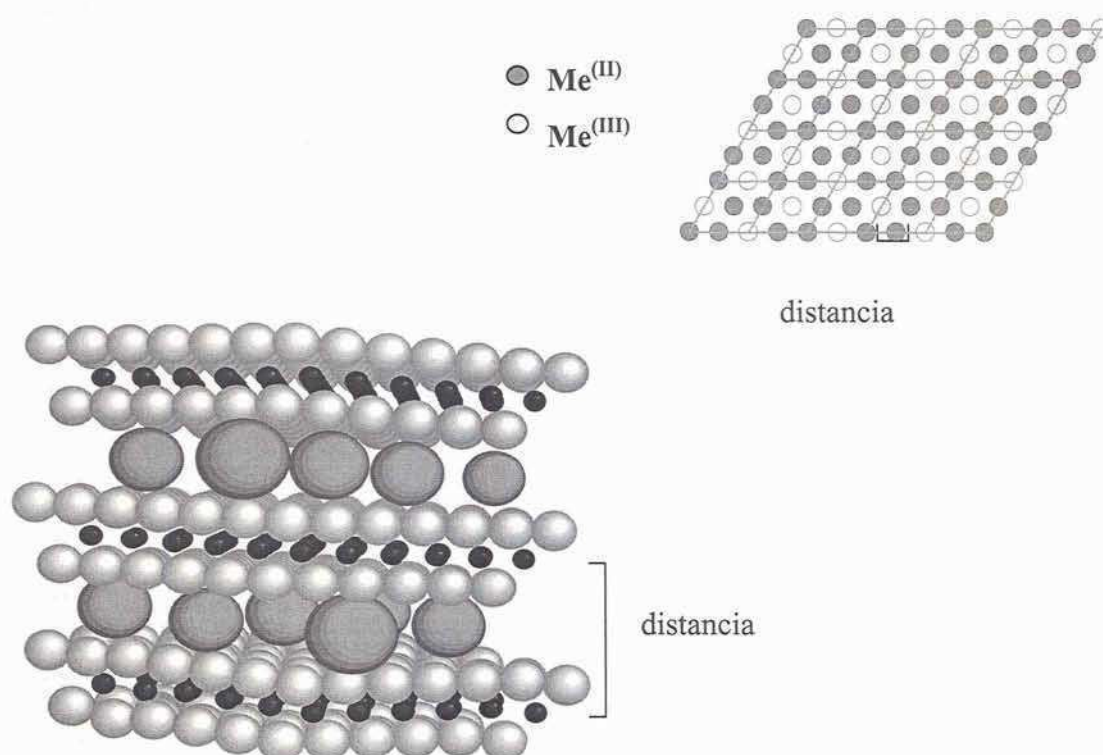
Para comprender la estructura de estos compuestos es conveniente comenzar por la estructura de la brucita,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , donde los cationes se distribuyen sobre un plano en un empaquetamiento hexagonal. Los oxhidrilos coordinan a los cationes en forma de entorno octaédrico, y a su vez éstos octaedros comparten bordes formando placas o láminas. Dichas láminas se apilan en forma ordenada, de modo que el catión de una lámina está exactamente debajo del catión de la lámina superior.



**Figura 1.1** Estructura de la brucita. Derecha: arreglo hexagonal de los cationes en el plano xy. Izquierda: imagen tridimensional donde los cationes son representados por las esferas negras, mientras que las esferas grises simbolizan los oxhidrilos.



En la hidrotalcita,  $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $1/3$  de los  $\text{Mg}(\text{II})$  están sustituidos por  $\text{Al}(\text{III})$ , la lámina hidroxilada en su totalidad adquiere una carga positiva permanente; este exceso de carga es compensado por los carbonatos que se intercalan en el espacio interlaminar, acompañados de moléculas de agua de cristalización.



**Figura 1.2** Estructura de la hidrotalcita. *Derecha:* arreglo hexagonal de los cationes en el plano de una lámina. *Izquierda:* los cationes (divalentes y trivalentes) son representados por las esferas negras, mientras que las esferas grises medianas simbolizan los oxhidrilos. Las esferas más grandes representan los aniones interlaminares, mientras que las aguas son omitidas para mayor claridad en la figura.

Las placas se apilan dando un arreglo hexagonal (2H), donde cada octaedro se encuentra sobre el de la placa inferior, o bien un arreglo romboédrico (3R), donde cada octaedro se encuentra desplazado  $2/3 a$  y  $1/3 b$  respecto del de la placa inferior. Dado que la topología local en la zona capa-intercapa es esencialmente similar, en muchas hidrotalcitas sintéticas, la simetría del apilamiento es una combinación de ambos arreglos.<sup>10</sup>

Si bien a estas estructuras se las conoció como *hidrotalcíticas*, en las últimas décadas se extendió el uso de “*Hidróxidos Dobles Laminares*” o *HDL* para su denominación. Como se verá más adelante (Sec. 1.3.2), el grado de sustitución de los HDL varía dentro de ciertos límites, al igual que su grado de hidratación.

### 1.3-Hidróxidos laminares dobles (HDL); aspectos generales.

En la naturaleza se han encontrado numerosos HDL minerales basados en Mg(II) o Ni(II), en los cuales es el carbonato el anión que generalmente compensa la carga de las láminas. En la tabla 1.1 se presentan los HDL minerales más comunes. Es interesante ver que una misma estequiometría se puede presentar en las dos simetrías posibles.

Tabla 1.1, HDLs minerales y su composición.

Mineral	Fórmula	Simetría
<i>hidrotalcita</i>	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4 H_2O$	3 R
<i>mannasseita</i>	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4 H_2O$	2 H
<i>pyroaurita</i>	$Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4 H_2O$	3 R
<i>sjögrenita</i>	$Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4 H_2O$	2 H
<i>stichtita</i> <sup>#</sup>	$Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4 H_2O$	3 R
<i>barbertonita</i>	$Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4 H_2O$	2 H
<i>takovita</i>	$Ni_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4 H_2O$	3 R
<i>reevesita</i>	$Ni_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4 H_2O$	3 R
<i>desautelsita</i>	$Mg_6Mn_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4 H_2O$	3 R
<i>meixnerita</i>	$Mg_6Al_2(OH)_{18} \cdot 4 H_2O$	3 R
<i>coalinguita</i>	$Mg_{10}Fe_2(OH)_{24}CO_3 \cdot 4 H_2O$	3 R
<i>carrboydita</i>	$(Ni,Cu)_{6.90}Al_{4.48}(OH)_{21.69}(SO_4,CO_3)_{2.78} \cdot 3.67 H_2O$	-----
<i>honnessita</i>	$Ni_6Fe_2(OH)_{16}SO_4 \cdot 4 H_2O$	-----
<i>woodwardita</i>	$Cu_4Al_2(OH)_{12}SO_4 \cdot 4 H_2O$	-----
<i>iowaita</i>	$Mg_4Fe(OH)_{10}Cl \cdot 3 H_2O$	-----

Inspirados por la variedad de HDL minerales, en las últimas décadas se han sintetizado y caracterizado una infinidad de compuestos que obedecen a la fórmula general  $Me^{II}_{1-x}Me^{III}_x(OH)_2(A^{z-})_{x/z} \cdot nH_2O$ . Si bien en los HDL minerales el anión es generalmente carbonato o sulfato, la experiencia probó que la presencia de estos aniones no es condición necesaria para la formación de esta estructura. Teniendo en cuenta esto, es claro que las posibilidades de combinar dos ó más cationes y distintos aniones, originan un vasto universo de compuestos HDL, que tardará décadas en recorrerse.

<sup>#</sup> Esta variedad de hidrotalcita es tan exótica que sólo se conocen catorce yacimientos en el tercer planeta, Ashwal L.D., Cairncross B., *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1997, 127, 86.



### 1.3.1-La naturaleza de sus cationes constituyentes.

Cualquier catión Me(II) ó Me(III) con la relación carga/radio adecuada para incluirse en el octaedro característico de la estructura brucítica, puede formar un HDL. En la tabla 1.2 se presentan los cationes que forman estructuras HDL, tanto sintéticas como minerales, con sus respectivos radios catiónicos,<sup>11</sup> considerando coordinación octaédrica.

Tabla 1.2, radios de los cationes que forman estructura HDL.

Me <sup>(II)</sup>	r/Å	Me <sup>(III)</sup>	r/Å
Fe	0.61	Fe	0.55
Co	0.65	Co	0.55
Mg	0.72	Al	0.54
Ni	0.68	V	0.74
Cu	0.73	Cr	0.62
Zn	0.74	Ga	0.62
Cd	0.97	In	0.80

Ciertos cationes se encuentran en situaciones extremas que escapan a la posibilidad de formar HDL. El Be(II) es muy pequeño para satisfacer una coordinación octaédrica, mientras que el Ca(II) y el Ba(II) son demasiado grandes. El Mg(II) y todos los Me(II) de transición estables forman fácilmente estructuras HDL, con excepción de Cu(II). En este caso, su configuración electrónica  $d^9$ , caracterizada por la distorsión de Jahn-Teller, conduce con mayor facilidad a la segregación del Cu(II) en la forma de sales básicas características, como la malaquita.<sup>12</sup> Este fenómeno, tal vez indeseable, de segregación de fases, puede soslayarse con implementación de métodos de síntesis adecuados.<sup>13</sup> Controlando las condiciones de síntesis, también es posible obtener HDL de Cd(II), sin la contaminación del CdCO<sub>3</sub>.<sup>14</sup>

Todos los Me(III) con un radio mayor a 0.5 Å forman HDL. Recientemente se ha reportado la síntesis de Mg<sub>0.725</sub>In<sub>0.275</sub>(OH)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>0.137</sub>·0.7 H<sub>2</sub>O, siendo de 0.80 Å, el radio iónico del catión trivalente.<sup>15</sup>

Dentro de los hidróxidos laminares dobles existe un tipo especial compuesto por aluminio y litio. Su estructura consiste en una sucesión de planos de Al(OH)<sub>3</sub> de estructura tipo gibbsita, donde el octaedro libre de la celda unidad es ocupado por un litio. La estructura de fórmula [Al<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>Li](A<sup>-</sup>).nH<sub>2</sub>O es periódica y tiene una celda unidad característica, a diferencia de los HDL, donde el Me(III) puede, en algunos casos, reemplazar al Me(II) al azar. La incorporación del litio en la estructura de la gibbsita genera



un exceso de carga que es compensado por aniones intercalados en la intercapa.<sup>16</sup> Este sólido posee una densidad de carga alta, de  $4.5 \cdot 10^{-1} \text{ e}/\text{\AA}^2$ , condición importante a considerar en la disposición y posibles ordenamientos de los aniones en la intercapa.<sup>17</sup> Este compuesto puede obtenerse mediante el tratamiento hidrotérmico de gibbsita en de soluciones de sales de litio.

### 1.3.2-El valor de $x$ ; sus implicancias en la estabilidad, la estructura y el grado de hidratación del HDL.

Contrastando con la abundante información que existe sobre la síntesis y caracterización de HDLs, la casi total ausencia de información acerca de la estabilidad (solubilidad) de estas fases es llamativa. Recientemente, se ha publicado un trabajo en el que se propone la aproximación de “mezcla mecánica” para estimar la solubilidad de HDLs a partir de datos termoquímicos de los componentes de estas soluciones sólidas;<sup>18</sup> éste representa el primer intento por describir las solubilidades de los HDL en función de su composición química. Si bien la aproximación que se sugiere es discutible, ante la ausencia de datos experimentales, puede considerarse una herramienta valiosa. Otros intentos por identificar el intervalo de composición en que las fases HDL son estables se basan en la caracterización de sólidos precipitados a partir de soluciones de distinta composición. Así, se ha podido establecer los límites de  $x$ , el grado de sustitución, dentro de los cuales la única fase que precipita corresponde a un HDL; fuera de estos dominios precipitan mezclas. En la Tabla 1.3 se presentan los intervalos de estabilidad que se han determinado para algunos HDL.

Teniendo en cuenta las experiencias reportadas por diversos autores, se puede aceptar que el intervalo  $0.20 < x < 0.34$  posibilita la obtención de una fase HDL pura. Al alejarnos de este intervalo, favorecemos la nucleación y segregación de la fase, e.g.,  $\text{Me}(\text{OH})_n$ , del catión que se encuentre en exceso. Muchas veces, dependiendo de la naturaleza de los cationes, del tipo de síntesis y/o el envejecimiento, las fases segregadas (puras) son amorfas o prácticamente indetectables mediante difracción de rayos X (PXRD). Especial atención debe prestarse a este hecho, ya que es frecuente encontrar en la literatura que la pureza cristaloquímica de un compuesto se evalúa sólo mediante PXRD.

Tabla 1.3, intervalos de sustitución de algunos HDLs.

HDL	anión	intervalo	Ref.
Mg-Al	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0.32-0.22	10, 19
Mg-Al	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.34-0.18	20
Mg-Ga	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0.36-0.15	21
Ni-Al	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0.37-0.22	22

La variación de  $x$  también incide sobre la estructura de los HDL, tanto en la distancia  $a$ , asociada con las distancias interatómicas dentro del plano  $xy$ , como en la separación interlamina  $c$  asociada a las distancias interlaminares a lo largo del eje  $z$ . Para una red brucítica ideal, el parámetro de red  $a$  sólo depende de la distancia del catión al oxígeno según la relación:  $a = 2^{1/2} r_{[Me-O]}$ . En el caso de un HDL, Brindley *et al.*<sup>22</sup> propusieron considerar un radio iónico  $r'$  ponderado,  $r' = (1-x) r_{[Me(II)]} + (x) r_{[Me(III)]}$ , que permite obtener una relación directa entre  $a$  y  $x$ , a través de la pendiente de la recta  $a$  vs  $x$ ;  $\Delta a/\Delta x = - 2^{1/2} (r_{[Me(II)]} - r_{[Me(III)]})$ . En líneas generales, para cualquier familia de HDL se observa una dependencia lineal de los parámetros  $a$  y  $c$  con la composición, mas allá de la naturaleza de los cationes involucrados. Sin embargo, en ciertos casos, es el anión el que tiene una fuerte influencia en la variación de la separación interbasal,  $c$ , en función del grado de sustitución. Para ejemplificar esto, analizaremos las similitudes y diferencias de las familias  $Mg_{1-x}Al_x(OH)_2(NO_3)_x \cdot nH_2O$  y  $Mg_{1-x}Al_x(OH)_2(CO_3)_{x/2} \cdot nH_2O$  presentadas en la Tabla 1.3; los datos sobre los que se basa el análisis que sigue fueron tomados de las Refs. 10 y 20. Lo más interesante de esta comparación es que se trata de sólidos con idéntica composición, intercalados con aniones similares en geometría y tamaño, pero de distinta carga. Mientras que, conforme a lo predicho, la distancia  $d_{110}$  depende solamente de los cationes y su abundancia relativa, la distancia interbasal ( $d_{003}$ ) es función de la densidad de carga,  $x$ , y de la naturaleza del anión. Lo interesante de este hecho es que resulta factible sintetizar HDLs con densidades de carga que varían en forma continua entre  $2 \cdot 10^{-1}$  y  $4.5 \cdot 10^{-1} e/\text{\AA}^2$  (la superficie de un equivalente de carga varía entre 50 y 25  $\text{\AA}^2$ ), mas allá de sus diferentes estabilidades relativas. En la Fig. 3.1 se presenta la variación de la distancia interbasal y de la densidad de carga para las dos familias mencionadas.



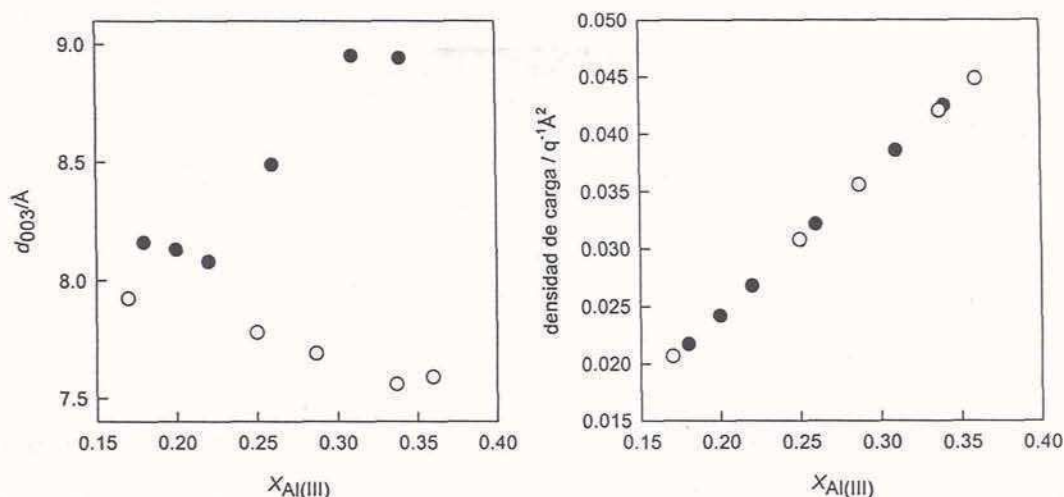


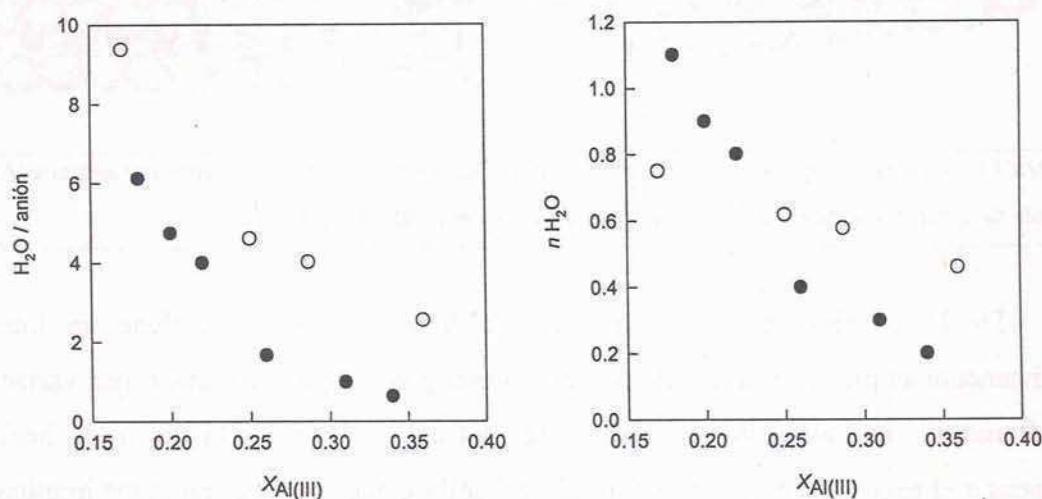
Figura 1.3 Izquierda: variación de la distancia interbasal en función del contenido de aluminio. Derecha: variación de la densidad de carga, en función del contenido de aluminio. En ambos casos, los resultados corresponden a  $Mg_{1-x}Al_x(OH)_2(NO_3)_x \cdot nH_2O$  (●) y  $Mg_{1-x}Al_x(OH)_2(CO_3)_{x/2} \cdot nH_2O$  (○).

La variación del parámetro  $c$  con  $x$  depende notablemente del anión. Para el sistema  $Mg_{1-x}Al_x(OH)_2(CO_3)_{x/2}$ , se observa que  $c$  aumenta al disminuir  $x$ . La explicación se basa en el hecho de que al aumentar la magnitud de la carga de la placa, ésta se ve atraída con mayor fuerza hacia la intercapa, de carga opuesta. Un comportamiento opuesto se observa en el caso de tener  $NO_3^-$  como anión interlaminar, pues aquí se necesita el doble de iones para satisfacer la misma demanda de carga negativa. Al aumentar  $x$ , y por consiguiente el contenido de  $NO_3^-$ , vemos entonces que a partir de una determinada densidad se produce una suerte de transición de fase, donde los aniones nitrato se ven forzados a adoptar una configuración que minimice su repulsión lateral; el cambio de orientación del plano del nitrato con respecto a las placas ( $\parallel \rightarrow \perp$ ) provoca así un súbito aumento del parámetro  $c$ . En conclusión, las interacciones anión-anión condicionan en parte la estructura del HDL.

Si bien los aniones con simetría plana, como el nitrato, están rígidamente asociados a las placas, mas allá de la temperatura o de la humedad relativa, como lo confirman estudios de RMN de  $^{15}N$ ,<sup>23</sup> es pertinente detenernos a analizar cómo se modifica el contenido de agua en las familias  $Mg_{1-x}Al_x(OH)_2(NO_3)_x \cdot nH_2O$  y  $Mg_{1-x}Al_x(OH)_2(CO_3)_{x/2} \cdot nH_2O$ . En ambos casos  $n$  es estrictamente decreciente conforme aumenta el contenido de aluminio. Esto es esperable, no sólo porque la superficie de la celda unidad se reduce (menos de un 3%), sino que también la fracción de esa superficie ocupada por el anión aumenta directamente proporcional con  $x$ , que varía del 15 al 33 %; téngase también en cuenta la dependencia del parámetro  $c$ . La consecuencia más importante de este aspecto



es la variación dramática del número de moléculas de agua por anión, lo que puede incidir enormemente en los cambios de energía de deshidratación asociados a la incorporación de un anión en el espacio interlaminar. La Fig. 1.4 presenta la variación del número de moléculas de agua por anión y del contenido de agua por celda unidad en función de la estequiometría del HDL.



**Figura 1.4** Izquierda, variación del número de hidratación del anión interlaminar en función del contenido de aluminio. Derecha, variación del contenido de agua por celda unidad en función del contenido de aluminio. En ambos casos,  $Mg_{1-x}Al_x(OH)_2(NO_3)_x \cdot nH_2O$  ( $\bullet$ ) y  $Mg_{1-x}Al_x(OH)_2(CO_3)_{x/2} \cdot nH_2O$  ( $\circ$ ).

Los aniones que no poseen este tipo de restricciones estructurales, como el cloruro, presentan mayor movilidad dentro del espacio interlaminar, donde el grado de orden es ahora menor. Esto se ha demostrado mediante técnicas de RMN de  $^{35}Cl$ .<sup>24</sup>

Los oxoaniones tetraédricos del tipo  $AO_4^{2-}$ , adoptan dos posiciones características, según su carga. El  $ClO_4^-$  presenta una configuración característica en la que tres oxígenos del tetraedro yacen sobre la lámina de oxhidrilos de la placa, en tanto que el oxígeno restante apunta directamente a la placa opuesta.<sup>25</sup> Los aniones divalente, como el  $SO_4^{2-}$ , presentan dos oxígenos apuntando hacia placas diferentes; siendo el plano conformado por los dos restantes y el azufre paralelo a ellas.<sup>25</sup> La diferencia de configuraciones adoptadas puede explicarse en base a la optimización de espacio necesaria en el primer caso, pues para satisfacer la misma demanda de carga, en el primer caso se debe acomodar el doble de aniones en la intercapa que en el segundo. En la Fig. 1.5 se esquematizan estas dos situaciones configuracionales.

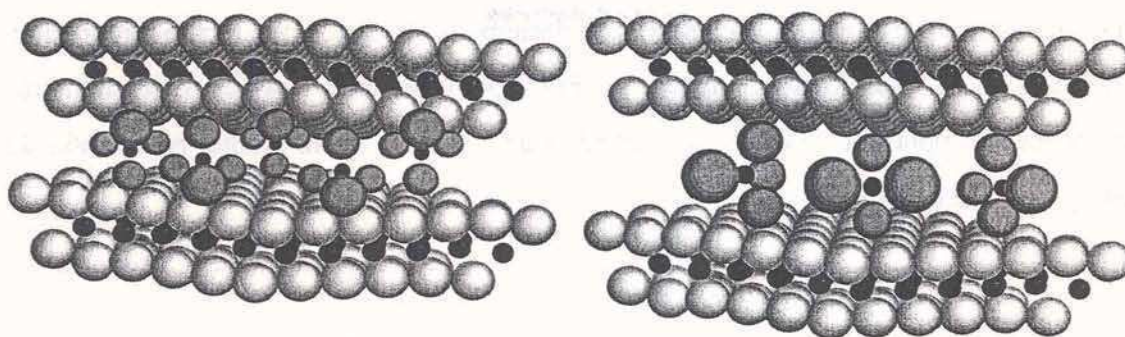


Figura 1.5 Posibles configuraciones adoptadas en el espacio interlaminar, por aniones tetraédricos ( $\text{AO}_4^{2-}$ ). En este caso se representa el caso del clorato (izquierda) y del sulfato (derecha).

De lo anterior se puede concluir que la estructura HDL, tiene un intervalo relativamente amplio y continuo de composiciones posibles, caracterizado por variaciones monótonas de los parámetros de red. El rol del anión va mas allá del mero hecho de compensar el exceso de carga en la fórmula del sólido, pues tiene importantes implicancias en la magnitud del parámetro  $c$ , es decir en el volumen de la celda unidad. En ciertos casos, dependiendo de la simetría y de la carga de los aniones, es de esperar que el aumento de la densidad de carga del sólido induzca cambios en la orientación de los aniones; a fin de respetar la electroneutralidad y minimizar la repulsión entre aniones, estos pueden reacomodarse para disminuir la proyección del área que ocupan sobre las placas del HDL.

### 1.3.3-Naturaleza del anión.

Prácticamente no hay limitaciones en el tipo de anión que puede ocupar el espacio interlaminar de un HDL. Originalmente se sintetizaron sólidos conteniendo aniones sencillos, pero con los años, la familia se extendió desde los halogenuros hasta complejos aniónicos de metales de transición, aniones anfifílicos, etc.<sup>2</sup>

El grupo de aniones inorgánicos incorporados al espacio interlaminar de los HDL involucra también a los voluminosos polioxometalatos (POM's),<sup>26</sup> como el polimolibdato ( $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ ).<sup>27</sup> Estos aniones brindan la posibilidad de expandir la estructura, y a diferencia de los aniones orgánicos, presentan una alta estabilidad térmica, que permite mantener expandida la distancia interbasal confiriendo al sólido una alta microporosidad, aún después del tratamiento térmico, en el que usualmente las placas colapsan. La incorporación de aniones de naturaleza orgánica, da lugar al grupo de los HDL híbridos. Los estudios sobre este último grupo son los que más notable desarrollo han cobrado en la última década.<sup>28</sup> Las



características de los mismos se discutirán en detalle en el Capítulo 3, correspondiente a los sistemas híbridos.

## 1.4-Implicancias de los HDL en ciencia de materiales.

Actualmente los HDL tienen un notable protagonismo en ciencia de materiales. Este hecho puede atribuirse, en parte, a que una misma estructura cristalina plantea un amplio número de combinaciones posibles, no sólo en lo que respecta a la composición química de las láminas brucíticas, sino también a la variabilidad adicional que ofrece el anión de la estructura. A continuación se presenta una breve reseña de las aplicaciones más relevantes de los HDL.\*

*Electrodos:* se han sintetizado con éxito películas para revestir electrodos. La estructura de un HDL puede estar constituida por uno o más cationes electroactivos,<sup>29</sup> por otra parte existe la posibilidad de incorporar aniones electroactivos en una matriz electroquímicamente inerte, tipo Zn(II)-Al(III),<sup>30,31</sup> donde se observa que el potencial redox característico de dichos aniones se mantiene inalterado.<sup>32</sup> Electrodos de Ni(OH)<sub>2</sub> se han modificado incorporando cationes trivalentes en la estructura; la menor cristalinidad que exhiben los HDL (isoestructurales a  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub>) resulta beneficiosa en términos de ciclabilidad, dificultando la transformación de fases  $\alpha \rightarrow \beta$ .<sup>33</sup> La medición de propiedades redox de los HDL ha resultado muy útil para determinar velocidades de difusión iónica en el espacio interlaminar.<sup>34</sup>

*Catalizadores y óxidos mixtos:* el hecho de conseguir una mezcla íntima de dos o más cationes en una estructura cristalina, es un excelente punto de partida para la preparación de catalizadores estables respecto de la segregación de fases. Además, es posible jugar con el estado de oxidación inicial; por ejemplo, para un catalizador basado en Cromo, éste puede ser incorporado como Cr(III) en la lámina hidroxilada, o bien como cromato, en la intercapa. Dada una estructura, como por ejemplo Mg(II)-Al(III), la basicidad de los catalizadores obtenidos por descomposición térmica, puede ser modificada a través del anión interlaminar de partida.<sup>25</sup> Los HDL que tienen NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ó CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> en la intercapa, son excelentes precursores para la obtención de óxidos mixtos de un extenso rango de composición. El tratamiento térmico permite obtener una amplia gama de fases

---

\* En lo que sigue, se usará la notación simplificada Me(II)-Me(III)(anión); la composición de los HDL se hará explícita sólo en los casos en que fuera necesario.



amorphas y cristalinas.<sup>35</sup> También es posible obtener, luego de tratamientos reductivos como el de los polioles, fases metálicas dispersas, soportadas en una matriz oxidica.<sup>36</sup>

*Materiales híbridos o composites:* la incorporación de aniones orgánicos en la región interlamina, da lugar a la creación de ámbitos lipofílicos en el seno de una matriz inorgánica.<sup>37,38</sup> En ese espacio lipofílico se han solubilizado fullerenos.<sup>39</sup> Se han ensayado con éxito, incluso, reacciones de polimerización en esta intercapa, logrando verdaderos polímeros bidimensionales.<sup>40</sup> También es muy promisoría la inmovilización de centros microencapsulantes, como las ciclodextrinas, para su potencial aplicación en cromatografía o técnicas separativas-preparativas.<sup>41,42</sup> En lo que respecta a materiales híbridos de interés biológico, se reportó la incorporación de DNA en hidrotalcita. Dado que se puede remover la matriz inorgánica sin que las moléculas de DNA se desnaturalicen, este procedimiento parece ser una buena alternativa para la concentración y almacenamiento de material genético.<sup>43</sup>

*Ensamblajes fotoquímicos:* la intercalación de aniones con actividad fotoquímica, como las ftalocianinas<sup>44</sup> o complejos de rutenio,<sup>45</sup> plantea una interesante posibilidad de inmovilizar estas moléculas sin pérdida de su actividad fotoquímica; las moléculas se disponen dentro del espacio interlamina con ciertas restricciones de simetría, redundando en interacciones molécula-molécula periódicas que pueden ser controladas.<sup>46,47</sup> Mas ambicioso ha sido el hecho de sintetizar *in-situ* un autoensamblado de nanopartículas semiconductoras (TiO<sub>2</sub>)-ftalocianina de Cu en la intercapa de un HDL.<sup>48</sup>

*Intercambiadores aniónicos y agentes de sorción:* una de las características de los HDL es la de poder intercambiar los aniones de su intercapa en forma reversible. Esto ha permitido a explorar la posibilidad de fijar aniones como el H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, liberando cloruros a cambio. Dado que el intercambio aniónico del sólido es total, es fácil visualizar su potencial aplicación farmacológica en el tratamiento de la hiperfosfatemia.<sup>49,50</sup>

Algunos estudios exploran las implicancias ambientales del proceso de intercambio. Por ejemplo, se estableció que la sorción de fenoles sobre los productos de calcinación de Mg(II)-Al(III)(CO<sub>3</sub>) se trata de una combinación de los procesos de adsorción superficial y de reconstrucción del HDL.<sup>51</sup> Otros autores proponen regenerar estos adsorbentes mediante ciclos de intercambio con carbonato y activación térmica.<sup>52</sup> También se ha estudiado la sorción de aniones contaminantes inorgánicos, como el cromato,<sup>53</sup> y orgánicos, como los pesticidas.<sup>54</sup> Respecto a las ventajas que los HDL ofrecen frente a las resinas poliméricas, los primeros exhiben una mayor estabilidad térmica y su costo es potencialmente menor, mientras que sus capacidades de intercambio por unidad de masa son comparables.



*Materiales diseñados por modelado computacional:* recién en el último lustro se han reportado los primeros trabajos de simulación computacional en HDL. Los esfuerzos están centrados en predecir la configuración y estabilidad que tendrán diversos aniones en la intercapa.<sup>55-57</sup> Debido a lo complejo del cálculo, las simulaciones están restringidas a sólidos de pocas capas. Este terreno parece ser muy promisorio, ya que permitirá evaluar la viabilidad de sintetizar nuevos HDL.

## 1.5-Objetivos fundamentales de este trabajo.

Este trabajo de tesis se divide en dos partes principales enfocadas una, hacia el estudio y medición de propiedades en solución, y la otra al diseño y optimización de síntesis.

### 1.5.1-Primera Parte:

En esta primera Parte se evalúan propiedades del HDL de Mg-Al como agente de sorción de sustancias tóxicas. En el Cap. 2 se estudia la inmovilización de aniones inorgánicos de interés ecotoxicológico, como  $\text{HAsO}_4^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  y  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ . Por la naturaleza del planteo, se trabaja con un HDL biocompatible, de fórmula  $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2(\text{Cl})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Al hablar de inmovilización nos referimos al estudio tanto de los procesos de intercambio como los de adsorción superficial, siempre que estos últimos sean mensurables y significativos. Se evalúa el efecto competitivo de aniones presentes en los sistemas naturales, como el  $\text{CO}_3^{2-}$  y el  $\text{SO}_4^{2-}$ . El efecto de pH, como variable experimental, es analizado tanto en términos de su influencia en la estabilidad de la matriz sólida, como en lo que respecta al efecto competitivo del anión  $\text{OH}^-$  en las reacciones de intercambio. La estabilidad del HDL en solución acuosa (disolución) se analiza en términos de la química hidrolítica de los cationes constituyentes de la matriz sólida, así como la estructura cristalina del HDL, y se presenta en el Apéndice AI.

Complementando el enfoque anterior, en el Cap. 3 se presenta un estudio de la sorción de moléculas orgánicas neutras (nitrobenzeno, tolueno, tetracloruro de carbono) en un HDL híbrido,  $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2(\text{dodecilsulfato})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , donde el sólido es intercalado con un detergente aniónico de cadena alifática, y se discute la naturaleza del proceso de sorción.

### 1.5.2-Segunda Parte:

En la segunda parte (Cap. 4 y AI), el objetivo primordial es el de diseñar y optimizar procedimientos de síntesis de HDL y de óxidos mixtos. En el Cap. 4 se presenta un método novedoso para la síntesis de  $\text{Ni}_{1-x}\text{Cr}_x(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{x/2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , basado en la alcalinización homogénea por hidrólisis de urea. Este procedimiento recurre a condiciones hidrotérmicas, y emplea reactores de microondas para maximizar las rampas de calentamiento. Se presenta un análisis exhaustivo de la incidencia de las variables de preparación (temperatura y tiempo de envejecimiento) sobre la estructura cristalina del sólido, pureza de fases y morfología de las partículas. A partir de la variación de la relación de cationes en la solución de partida se infiere el intervalo de estabilidad de las fases HDL. Los resultados son analizados en base a la química hidrolítica de los cationes involucrados y de sus posibles fases cristalinas, y se postula el mecanismo que conduce a la formación de los HDL de Ni-Cr. También se discute el posible efecto catalítico de las microondas.

Se estudia la descomposición térmica de los HDL  $\text{Ni}_{1-x}\text{Cr}_x(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{x/2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , y se identifican las condiciones experimentales para la obtención de cromitas y bunsenitas dopadas. Los resultados son analizados en términos de la cristalografía y la abundancia relativa de las fases. También se discuten las implicancias de la secuencia de reacciones de descomposición en la preparación de los óxidos mixtos. En el Apéndice AI se presenta información general sobre la naturaleza de las microondas y sus propiedades como fuente de calor.

### 1.6-Referencias.

- 
- (1) Cavani F., Trifiro F., Vaccari A., *Catal. Today*, **1991**, 11, 173.
  - (2) Rives V., Ulibarri M.A., *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 181, 61.
  - (3) Manasse E., *Atti. Soc. Toscana Sc. Nat., Proc. Verb.*, **1915**, 24, 92.
  - (4) Aminoff G., Broomé B., *Kungl. Sven. Vetensk. Handl.*, **1930**, 9, 3, no.5, 23.
  - (5) Feitknecht P., *Helv. Chim. Acta*, **1942**, 25, 555.
  - (6) Allmann R., *Acta Cryst.*, **1968**, B24, 972.
  - (7) Taylor H.F.W., *Miner. Mag.*, **1969**, 37, 338.
  - (8) Zelinsky N., Kommarewsky W., *Chem. Ber.*, **1924**, 57, 667.
  - (9) Brocker F.J., Kainer L., Patente Alemana 2.024.282 1970, BASF AG, y Patente Británica 1.342.020 1971, BASF AG.



- 
- (10) Belloto M., Rebours B., Clause O., Lynch J., Bazin D., Elkäim E., *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, 8527.
- (11) Moeller T., *Inorganic Chemistry*, New York: Wiley, 1982, p.70-72.
- (12) Alejandre A., Medina F., Salagre P., Correig X., Sueiras J.E., *Chem. Mater.*, 1999, 11, 939.
- (13) Rives V., Kannan S., *J. Mater. Chem.*, 2000, 10, 489.
- (14) Vichi F.M., Alves O.L., *J. Mater. Chem.*, 1997, 7, 8, 1631.
- (15) Aramendía M.A., Borau V., Jimenez C., Marinas J.M., Romero F.J., Urbano F.J., *J. Mater. Chem.*, 1999, 9, 2291.
- (16) Serna C.J. Rendon J.L., Iglesias J.E., *Clay Clays Miner.*, 1982, 30, 180.
- (17) Borja M., Dutta P.K., *J. Phys. Chem.*, 1992, 96, 5434.
- (18) Allada R.K., Navrotsky A., Berbeco H.T., Casey W.H., *Science*, 2002, 296, 721.
- (19) Miyata S., *Clay Clays Miner.*, 1980, 28, 50.
- (20) Xu Z.P., Zeng H.C., *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105, 9, 1743.
- (21) López-Salinas E., García-Sánchez M., Montoya J.A., Acosta D.R., Abasolo J.A., Schifter I., *Langmuir*, 1997, 13, 4748.
- (22) Brindley G.W., Kikkawa S., *Amer. Mineral.*, 1979, 64, 836.
- (23) Hou X., Kirkpatrick R.J., Yu P., Moore D., Kim Y., *Amer. Mineral.*, 2000, 85, 173.
- (24) Kirkpatrick R.J., Yu P., Hou X., Kim Y., *Amer. Mineral.*, 1999, 84, 1186.
- (25) Constantino V.R.L., Pinnavaia T. J., *Inorg. Chem.*, 1995, 34, 883.
- (26) Kwon T., Tsigdinos G.A., Pinnavaia T.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110, 3653.
- (27) Drezdon M.A., *Inorg. Chem.*, 1988, 27, 4628.
- (28) Newman S.P., Jones W., *New J. Chem.*, 1998, 105.
- (29) Qiu J., Villenure G., *J. Electroanal. Chem.*, 1997, 428, 165.
- (30) Therias S., Mousty C., *App. Clay Sci.*, 1995, 10, 147.
- (31) Therias S., Mousty C., Forano C., Besse J.P., *Langmuir*, 1996, 12, 4914.
- (32) Itaya K., Chang H.C., Uchida I., *Inorg. Chem.*, 1987, 26, 624.
- (33) Ehlsissen K.T., Delahaye-Vidal A., Genin P., Figlarz M., Willmann P., *J. Mater. Chem.*, 1993, 3, 883.
- (34) Scavetta E., Berretoni M., Giorgetti M., Tonelli D., *Electrochimica Acta*, 2002, 47, 2451.

- 
- (35) Belloto M., Rebours B., Clause O., Lynch J., Bazin D., Elkäim E., *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, 8535.
- (36) Kooli F., Rives V., Jones W., *Chem. Mater.*, 1997, 9, 2231.
- (37) Borja M., Dutta P.K., *J. Phys. Chem.*, 1992, 96, 5434.
- (38) Clearfield A., Kieke M., Kwan J., Colon J.L., Wang R. C., *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.*, 1991, 11, 361.
- (39) Tseng W., Lin J.T., Mou C.Y., Cheng S., Liu S.B., Chu P.P., Liu H.W., *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118, 4411.
- (40) Oriakhi C.O., Farr I.V., Lerner M.M., *J. Mater. Chem.*, 1996, 6, 103.
- (41) Zhao H., Vance G.F., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1997, 1961.
- (42) Zhao H., Vance G.F., *Clay Clays Miner.*, 1998, 46, 6, 712.
- (43) Choy J.H., Kwak S.Y., Park J.S., Jeong Y.J., Portier J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121, 1399.
- (44) Carrado K.A., Forman J.E., Botto R.E., Winans R.E., *Chem. Mater.*, 1993, 5, 472.
- (45) Giannelis E.P., Nocera D.G., Pinnavaia T.J., *Inorg. Chem.*, 1987, 26, 203.
- (46) Costantino U., Coletti N., Nocchetti M., Aloisi G.G., Elisei F., *Langmuir*, 1999, 15, 4454.
- (47) Costantino U., Coletti N., Nocchetti M., Aloisi G.G., Elisei F., Latterini L., *Langmuir*, 2000, 16, 10351.
- (48) Robins D.S., Dutta P.K., *Langmuir*, 1996, 12, 402.
- (49) Shin H.S., Kim M.J., Nam S.Y., Moon H.C., *Wat. Sci. Tech.*, 1996, 34, 1, 161.
- (50) Ookubo A., Ooi K., Hayashi H., *Langmuir*, 1993, 9, 1418.
- (51) Ulibarri M.A., Pavlovic I., Hermosin M.C., Cornejo J., *App. Clay Sci.*, 1995, 10, 131.
- (52) Parker L.M., Milestone N.B., Newman R.H., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1995, 34, 1196.
- (53) Hourri B., Legrouri A., Barroug A., Forano C., Besse J.P., *J. Chim. Phys.*, 1999, 96, 455.
- (54) Lakraimi M., Legrouri A., Barroug A., de Roy A., Besse J.P., *J. Chim. Phys.*, 1999, 96, 470.
- (55) Fogg A.M., Rohl A.L., Parkinson G.M., O'Hare D., *Chem. Mater.*, 1999, 11, 1194.
- (56) Aicken M.A., Bell I.S., Coveney P.V., Jones W., *Adv. Mater.*, 1997, 9, 6.
- (57) Wang J., Kalinichev A.G., Kirkpatrick R.J., Hou X., *Chem. Mater.*, 2001, 13, 1, 145.



## Capítulo 2

### *Intercambio de aniones de importancia ecotoxicológica*

#### 2.1-Introducción.

Desde hace muchas décadas se estudian y desarrollan tecnologías para minimizar la presencia de especies químicas contaminantes en efluentes o cursos de agua. Dentro de las muchas posibilidades existentes, la inmovilización de contaminantes, es decir, su pasaje desde la fase líquida a una fase sólida, es ampliamente utilizada. El transporte entre estas fases puede ser impulsado por diversos fenómenos fisicoquímicos. Los procesos involucrados pueden ser tan variados como los de adsorción, disolución-reprecipitación, coprecipitación, oclusión e intercambio iónico. Las estrategias utilizadas hasta el presente se han basado principalmente en la adsorción, o bien en la precipitación/arrastre. No obstante, dado que la elección de los sustratos a emplear depende, además del tipo de contaminante, de sus características químicas, estructurales y texturales, las que plantean un universo de posibilidades, estos sistemas aún continúan siendo objeto de estudio.

Más allá de las diversas alternativas de inmovilización, tanto aniones como cationes pueden fijarse mediante reacciones de intercambio iónico con sustratos adecuados. Sin embargo este proceso no ha sido aplicado masivamente en escala real o de planta debido al elevado costo de las resinas de intercambio de origen sintético. Como contrapartida, el uso de intercambiadores inorgánicos parece promisorio.

La mayoría de la información disponible trata sobre el intercambio de cationes en arcillas naturales. En gran medida, esto se debe a sus implicancias sobre la movilidad y biodisponibilidad de cationes (contaminantes, o no) en suelos y lechos de reservorios de agua.<sup>1</sup>

Complementando el comportamiento de las arcillas, las estructuras tipo HDL permiten la posibilidad de intercambiar los aniones que ocupan sus espacios interlaminares. Los HDL son fácilmente sintetizables, en una amplia gama de composiciones, y a bajo costo. Si además los componentes del HDL son elegidos adecuadamente, tendremos un intercambiador aniónico de constitución inorgánica; actualmente la firma Bayer produce un HDL,  $\text{Mg-Al}(\text{CO}_3^{2-})$ , que es el agente activo de su producto antiácido comercial *Talcid*®.



Pese a que la capacidad de los HDL de intercambiar aniones es conocida desde hace décadas, pocos son los trabajos que se centran en su estudio, y de todos ellos, solo algunos discuten la aplicación de dichos procesos en algún problema real.<sup>2</sup> Resulta interesante entonces, evaluar los factores que controlan la inmovilización de aniones ecotóxicos en HDLs de Mg-Al sintéticos, y explorar la posible aplicación de estos sólidos como agentes de retención en tratamientos de efluentes o procesos de remediación.

El empleo de HDLs como agentes de inmovilización de aniones requiere, además, conocer su estabilidad bajo las condiciones de operación en las que se lo planea usar. Curiosamente, la estabilidad termodinámica y cinética de estas fases es prácticamente desconocida. Si bien se sabe que estas fases pueden prepararse por coprecipitación, lo que implica que, en ciertas condiciones, son más insolubles que los hidróxidos que las componen, sus productos de solubilidad son aún una incógnita. Sólo existe un trabajo en este respecto.<sup>3</sup> Tampoco se conoce nada acerca de su cinética de disolución. Algunos autores sólo mencionan que han observado la lixiviación del catión más soluble.<sup>4</sup> Otros sugieren que este proceso es más lento que la disolución del hidróxido puro.<sup>5</sup> Otros simplemente ignoran esta posibilidad, y someten el HDL a condiciones en las que la disolución puede ser total.<sup>6</sup>

### 2.1.1-Objetivos.

El objetivo de este Capítulo es analizar la posibilidad de remover aniones inorgánicos de relevancia ecotoxicológica utilizando  $Mg_{1-x}Al_x(OH)_2(Cl)_x \cdot nH_2O$  como agente de inmovilización. Los tres aniones elegidos para este estudio son el  $H_2AsO_4^{(3-i)-}$ , el  $CrO_4^{2-}$  y el  $Fe(CN)_6^{3-}$ , de características químicas distintas. También se estudia la competencia de los aniones  $CO_3^{2-}$  y  $SO_4^{2-}$ , típicamente presentes en los ambientes naturales, y el efecto de pH. Finalmente en este Capítulo, la Sec. 2.3.5 analiza la estabilidad de este HDL, y da cuenta de la cinética de disolución característica en medios ácidos.

### 2.1.2-Ecotoxicología de As(V), Cr(VI) y hexacianoferrato(III); su inmovilización.

Los aniones que estudiaremos están asociados a la problemática ambiental por diversas razones. Consideremos en primer lugar al arsénico, cuya fuente principal es de origen natural, esencialmente asociada a la lixiviación de minerales arsenicales en aguas subterráneas; su presencia está muy poco ligada a la actividad humana. La toxicidad de este elemento radica en la gran similitud química que guarda con el fósforo, un elemento

constitutivo de la materia viva. Su incidencia en los organismos vivos está íntimamente ligada al reemplazo del  $\text{PO}_4^{3-}$  en la etapa de fosforilación de la vía glicolítica, desacoplándola a nivel de sustrato. Dentro de ecosistemas ricos en materia orgánica, es posible encontrarlo, al igual que el fósforo, formando parte de una amplia familia de compuestos orgánicos, debido al proceso de biotransformación que realizan los microorganismos presentes.<sup>7</sup>

Sus principales formas inorgánicas son el ácido arsenioso,  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  (en el estado de oxidación III) y el ácido arsénico,  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  (en el estado de oxidación V). Las constantes de disociación de los ácidos  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  y  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  se presentan en la Tabla 2.1.<sup>8</sup>

Tabla 2.1, constantes de acidez de los ácidos de As(V) y As(III).

$\text{p}K_a$ (298 K, I=0)	$\text{H}_3\text{AsO}_3$	$\text{H}_3\text{AsO}_4$
$\text{p}K_{a1}$	9.2	2.19
$\text{p}K_{a2}$	-	6.94
$\text{p}K_{a3}$	-	11.5

El diagrama de especies, en agua a 298 K, en función de pH, se muestra en la Fig. 2.1.

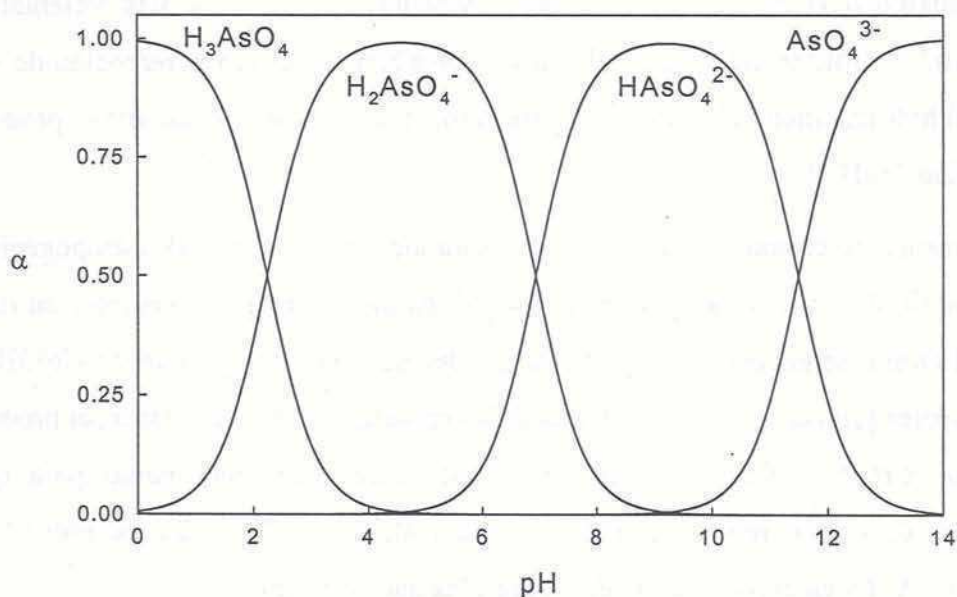


Figura 2.1 Diagrama de especiación en función de pH para As(V).

Debido a la baja acidez del  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ , al valor de pH de los medios naturales, la especie predominante de As(III) es la neutra. Es por esa razón, que su ingreso en



organismos vivos es más favorable, redundando en una mayor toxicidad. Debido a ello, los tratamientos de aguas arsenicales tienen una primera etapa de oxidación, en la que se suele emplear radiación UV,  $O_3$ ,  $H_2O_2$  o  $Cl_2$ . El reactivo de Fenton,  $H_2O_2 + Fe(II)$ , combina precipitación junto con oxidación: el  $Fe(III)$  precipita removiendo el  $As(V)$  en forma muy eficiente. Sin embargo, los procesos basados en precipitación tienen ciertas desventajas operativas, como la acumulación de un residuo sólido, de donde es muy difícil remover el contaminante, si es que se desea extraerlo.<sup>9</sup> Una estrategia similar recurre al tratamiento con  $CaO$ , que conduce a la precipitación de arseniatos de calcio muy insolubles.<sup>10</sup> Una alternativa a la precipitación consiste en la inmovilización por adsorción, tanto sobre minerales como sólidos sintéticos. En las últimas décadas, la gama de materiales que ha sido evaluada incluye en sus extremos a las arcillas,<sup>11</sup> de bajo costo, y baja especificidad, donde sólo se aprovechan sitios de borde, y a sílica sintética mesoporosa, cuya superficie ha sido derivatizada con grupos  $-Cu(L)_n$  activos, que presentan una particular afinidad por  $As(V)$ .<sup>12</sup> Mucha de la información existente sobre la sorción de arsénico en minerales proviene de trabajos enfocados hacia el estudio de los factores que controlan su movilidad en el medio ambiente. Debido a la extraordinaria afinidad del  $As$  por el  $Fe$ , y a la ubicuidad de los oxohidróxidos de hierro, no es llamativo ver que la mayoría de los sólidos estudiados sean el hidróxido férrico amorfo,<sup>13</sup> la goetita<sup>14</sup> y la ferrihidrita,<sup>15,16</sup> y más recientemente, hierro pasivo.<sup>17,18</sup> Sólo recientemente algunos autores han explorado la remoción de  $As(V)$  con material hidrotalcítico calcinado;<sup>19</sup> en este caso, la sorción ocurre durante el proceso de reconstrucción del HDL.

La fuente de cromo en los ambientes naturales es la actividad antropogénica. El cromo es móvil sólo en el estado de oxidación +6; en los cuerpos de agua ricos en materia orgánica, el cromo se encuentra como  $Cr(III)$ , y debido a la insolubilidad de  $Cr(OH)_3$ , no presenta mayores problemas ecotoxicológicos. Sin embargo, en muchos casos, el proceso de reducción de  $Cr(VI)$  a  $Cr(III)$  puede ser lo suficientemente lento como para que la concentración de  $Cr(VI)$  represente una amenaza real.<sup>20</sup> En la Tabla 2.2 se presentan las especies de  $Cr(VI)$  y las reacciones ácido-base en las que participan.

Tabla 2.2, constantes de acidez de  $Cr(VI)$ .

Reacción	$\log K$ (298 K, $I=0$ )
$H_2CrO_4 \leftrightarrow H^+ + HCrO_4^-$	0.20
$HCrO_4^- \leftrightarrow H^+ + CrO_4^{2-}$	-6.51
$2 HCrO_4^- \leftrightarrow H_2O + Cr_2O_7^{2-}$	1.523



La toxicidad del  $\text{CrO}_4^{2-}$  está asociada al biomimetismo que posee con el  $\text{SO}_4^{2-}$ . Este anión puede ingresar en las células a través de los canales de transporte de la membrana celular hacia el seno mismo del núcleo, interactuando con las cadenas de ADN y originando mutaciones cancerígenas. Existe información acerca de la sorción de Cr(VI) sobre hidrotalcitas de carbonato y sus productos de calcinación, pero ésta es escasa y cualitativa.<sup>21,22</sup>

El anión cianuro ( $\text{CN}^-$ ) es un compuesto de alta toxicidad que se presenta comúnmente en suelos contaminados por actividades industriales, formando iones complejos. Si bien es producido por algunas fuentes naturales en pequeña escala, su presencia en el ambiente puede considerarse netamente antropogénica; es utilizado ampliamente en la industria metalúrgica, fotográfica y minera. También es emitido en grandes cantidades en los residuos de plantas gasificadoras de carbón.<sup>23</sup> Considerando la abundancia de minerales de hierro, los complejos hexacoordinados  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  y  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  son de particular interés. Si bien la complejación del Fe(II) por  $\text{CN}^-$  estabiliza cinética y termodinámicamente al estado de oxidación divalente, la especie cianurada característica en medios naturales y muchos efluentes es  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ . La interacción entre HDL y estos aniones fue sólo caracterizada desde el punto de vista de la preparación de compuestos de intercalación.<sup>24-28</sup>

Los límites máximos tolerables para el agua de consumo recomendados por la Environmental Protection Agency (EPA)<sup>29</sup> de los Estados Unidos de Norteamérica para los aniones estudiados se muestran en la Tabla 2.3:

Tabla 2.3, límites máximos de concentración (MCL) para aguas de consumo.

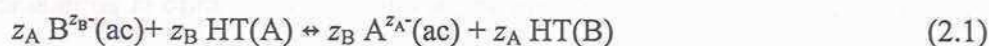
contaminante	MCL (moles $\text{dm}^{-3}$ )
As	$1 \cdot 10^{-7}$
Cr	$1 \cdot 10^{-6}$
CN (como $\text{Fe}(\text{CN})_6$ )	$1 \cdot 10^{-6}$

### 2.1.3-Aspectos generales del intercambio iónico.

Debido a la naturaleza del sustrato estudiado, las reacciones de intercambio aniónico pueden coexistir con las de adsorción, de hecho estas reacciones coexisten en muchos casos. Por eso es necesario considerar y discutir ambos procesos. Si bien éstos difieren en su naturaleza, ambos contribuyen a la remoción de los aniones de las soluciones.

### 2.1.3.1-Descripción termodinámica del intercambio iónico. Modelo de solución sólida ideal.

La descripción termodinámica del proceso de intercambio iónico no distingue entre intercambio catiónico e intercambio aniónico, aunque algunas características de importancia (e.g., la influencia de la hidratación) sean distintas; la nomenclatura que aquí usaremos corresponde, sin pérdida de generalidad, al caso aniónico. En líneas generales podemos decir que el proceso de intercambio iónico, típico de sólidos laminares con carga permanente, no es una clásica reacción química, con ruptura y/o formación de enlaces covalentes, sino que está definida por la sustitución, parcial o total, de los iones móviles unidos electrostáticamente a una estructura sólida de carga opuesta, con sitios en posiciones fijas.<sup>30</sup> Este proceso se describe mediante la siguiente ecuación general,



donde, en esta notación simplificada, HT representa a la matriz sólida del HDL ( en este caso,  $[Mg_{1-x}Al_x(OH)_2]_{z_A/x}$  ) y A y B son los aniones; estequiométricamente, es indistinto escribir  $[Mg_{1-x}Al_x(OH)_2](A)_{x/z_A}$  ó  $[Mg_{1-x}Al_x(OH)_2]_{z_A/x}(A)$ . Según esta ecuación, la fase sólida puede considerarse una solución sólida en equilibrio con una solución acuosa de composición determinada.<sup>31</sup> Los potenciales químicos de los aniones en la solución sólida están dados por:

$$\mu_A^{HT} = \mu_A^{0,x} + RT \ln x_A \quad (2.2)$$

$$\mu_B^{HT} = \mu_B^{0,x} + RT \ln x_B \quad (2.3)$$

donde  $\mu_A^{0,x}$  y  $\mu_B^{0,x}$  son los potenciales químicos de los componentes puros, y  $x_A$  y  $x_B$  son las fracciones molares, definidas por,

$$x_A = n_A / (n_B + n_A) \quad (2.4)$$

$$x_B = n_B / (n_B + n_A) \quad (2.5)$$

donde  $n$  es el número de moles de cada componente. La condición de equilibrio termodinámico establece que:

$$z_A (\mu_B) + z_B (\mu_A^{HT}) = z_B (\mu_A) + z_A (\mu_B^{HT}) \quad (2.6)$$

$$z_A (\mu_B^0 + kT \ln a_B) + z_B (\mu_A^{0,x} + kT \ln x_A) = z_B (\mu_A^0 + kT \ln a_A) + z_A (\mu_B^{0,x} + kT \ln x_B) \quad (2.7)$$

donde  $\mu_A^0$ ,  $\mu_B^0$ ,  $a_A$  y  $a_B$  son, respectivamente, los potenciales químicos de referencia y las actividades de los aniones en la solución acuosa. Reordenando,

$$z_B (\mu_A^{0,x}) - z_A (\mu_B^{0,x}) + z_A (\mu_B^0) - z_B (\mu_A^0) = RT \ln (x_B^{z_A} a_A^{z_B} / x_A^{z_B} a_B^{z_A}) \quad (2.8)$$

$$K_V^x = x_B^{z_A} a_A^{z_B} / x_A^{z_B} a_B^{z_A} \quad (2.9)$$



El cociente de actividades es la constante del equilibrio de intercambio, y se la conoce como constante de Vanselow, en escala molar. En el caso de equilibrios de intercambios asimétricos, como los representados por la ecuación 2.1, es mucho más usual describir la composición de la solución sólida en términos de la fracción de equivalentes, o fracción de ocupación, definida como:

$$\phi_A = z_A n_A / (z_B n_B + z_A n_A) \quad (2.10)$$

$$\phi_B = z_B n_B / (z_B n_B + z_A n_A) \quad (2.11)$$

Los potenciales químicos de los componentes de la solución sólida, esto es, de los aniones en la fase HT, están dados por

$$\mu_A^{HT} = \mu_A^{o,\phi} + RT \ln \phi_A \quad (2.12)$$

$$\mu_B^{HT} = \mu_B^{o,\phi} + RT \ln \phi_B \quad (2.13)$$

Así, la constante de intercambio, en la escala de fracción equivalente, queda definida por:

$$K_V^\phi = \phi_B^{z_A} a_A^{z_B} / \phi_A^{z_B} a_B^{z_A} \quad (2.14)$$

Es usual encontrar que a esta constante también se la llama constante de Vanselow, lo que muchas veces conduce a confusión, ya que si bien la forma de las Ecs. 2.9 y 2.14 es la misma, las escalas de concentración son diferentes, y por lo tanto, sus valores. Teniendo en cuenta que

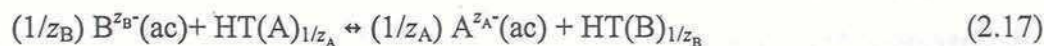
$$\phi_i = z_i x_i / (z_j + x_i(z_i - z_j)); \text{ con } i \neq j \quad (2.15)$$

es fácil demostrar que la relación entre estas constantes está dada por

$$K_V^\phi / K_V^x = z_B^{z_A} / z_A^{z_B} \times [z_B + x_A(z_A - z_B)]^{z_B} / [z_A + x_B(z_B - z_A)]^{z_A} \quad (2.16)$$

Resulta así indispensable indicar, siempre, la escala de concentración para la que la constante fue definida, más aún porque en la bibliografía el símbolo  $x$  se usa tanto para indicar fracción molar como fracción equivalente.

Otra forma de expresar el intercambio iónico está dada por la convención de Gapon, en la que el equilibrio se representa por:



En esta convención, el potencial químico de los componentes se escribe como, por ejemplo,

$$\mu_{A,G}^{HT} = \mu_A^{o,G} + RT \ln x_{A,G} \quad (2.18)$$

donde  $x_{A,G}$  es la fracción molar del componente  $HT(A)_{1/z_A}$ , y no del anión A, y está dada por:

$$x_{A,G} = n_{HT(A)_{1/z_A}} / (n_{HT(A)_{1/z_A}} + n_{HT(B)_{1/z_B}}) \quad (2.19)$$

Como

$$n_{\text{HT(A)}}_{1/z_A} = z_A n_A \quad (2.20)$$

$$n_{\text{HT(B)}}_{1/z_B} = z_B n_B \quad (2.21)$$

donde  $n_A$  y  $n_B$  son el número de aniones A y B en la solución sólida, resulta que

$$x_{i,G} = \varnothing_i \quad (2.22)$$

y

$$\mu_{i,G}^{\text{HT}} = \mu_i^{\text{o,G}} + RT \ln \varnothing_i \quad (2.23)$$

Así, la constante de intercambio en la convención de Gapon toma la forma

$$K_G = \varnothing_B a_A^{1/z_A} / \varnothing_A a_B^{1/z_B} \quad (2.24)$$

Se puede demostrar que la relación entre las constantes de intercambio definidas en las convenciones de Vanselow (fracción de equivalente) y de Gapon es:

$$K_G^{z_A z_B} / K_V^{\varnothing} = \varnothing_B^{z_A(z_B-1)} / \varnothing_A^{z_B(z_A-1)} \quad (2.25)$$

Finalmente se puede ver que las convenciones de Vanselow (en la escala de fracción de equivalentes) y la de Gapon son dos modos de describir la no idealidad del intercambio aniónico. Cualquiera de las descripciones aquí presentadas son igualmente válidas en términos termodinámicos, y la elección de una u otra depende de su capacidad para describir los datos experimentales. Más allá de la decisión que se adopte, es importante que la convención sea explícitamente aclarada. Sólo en los intercambios simétricos,  $z_A = z_B$ , la constante de equilibrio es independiente de la convención usada.

Además de estas tres definiciones, existen otras descripciones de uso mucho menos frecuente, y que en esencia no se diferencian de la presentadas en esta Sección; éstas son los modelos de Kerr y Langmuir.<sup>30,31</sup>

### 2.1.3.2-Desviaciones de la idealidad en el intercambio. El modelo de soluciones regulares.

Experimentalmente uno determina constantes aparentes,  $Q$ , y para dar cuenta de las desviaciones de la idealidad debe recurrir a modelos. De hecho, la convención de Gapon o la escala fracción equivalente, son formas simples de expresar las desviaciones del comportamiento predicho por la Ec. 2.9. El modelo más simple para expresar apartamientos de la idealidad es el de *soluciones regulares*, en el que la energía libre de mezcla de una solución binaria viene dada por

$$\Delta G = x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + w_{AB} x_A x_B \quad (2.26)$$



donde  $w_{AB}$  es un término que da cuenta de las interacciones entre los componentes. De acuerdo con este modelo, el potencial químico de los componentes, en la escala molar, toma la forma

$$\mu_A^{HT} = \mu_A^{o,x} + RT \ln x_A + w_{AB} RT x_B^2 \quad (2.27)$$

$$\mu_B^{HT} = \mu_B^{o,x} + RT \ln x_B + w_{AB} RT x_A^2 \quad (2.28)$$

y el vínculo entre la constante de intercambio y la constante aparente (experimental) está dado por:

$$\ln K_V^x = \ln Q_V^x + x_B^2 w_{AB} (z_B - z_A)/z_A + w_{AB} (1 - 2x_B) \quad (2.29)$$

En la escala fracción equivalente, los potenciales químicos de los aniones en la fase HDL toman la forma

$$\mu_A^{HT} = \mu_A^{o,\emptyset} + RT \ln \emptyset_A + RT [\emptyset_B (z_B - z_A)/z_B + z_A w_{AB} \emptyset_B^2] \quad (2.30)$$

$$\mu_B^{HT} = \mu_B^{o,\emptyset} + RT \ln \emptyset_B + RT [\emptyset_A (z_A - z_B)/z_A + z_B w_{AB} \emptyset_A^2] \quad (2.31)$$

y

$$\ln K_V^\emptyset = \ln Q_V^\emptyset + (z_B - z_A) + w_{AB} z_B z_A (1 - 2\emptyset_B) \quad (2.32)$$

De las ecuaciones anteriores puede verse que cuando se trata de intercambios asimétricos la forma de las desviaciones de la idealidad dependen de la escala de concentración. El signo y la magnitud del parámetro de interacción,  $w_{AB}$ , refleja el sentido de la desviación y cuán alejado de lo ideal es el intercambio.

La linealización gráfica de Kielland,<sup>31</sup>

$$\ln Q_V^\emptyset = b + a \emptyset_B \quad (2.33)$$

es otra forma de ver la Ec. 2.32, con

$$b = \ln K_V^\emptyset + (z_A - z_B) - w_{AB} z_B z_A \quad (2.34)$$

$$a = 2 w_{AB} z_B z_A \quad (2.35)$$

En la convención de Gapon, los componentes de la solución sólida son los sólidos mismos, y no los aniones, como lo define la de Vanselow. Así, la contribución a la energía libre debida a la mezcla es, ahora,

$$\Delta G = n_{HT(A)/z_A} \ln x_{A,G} + n_{HT(B)/z_B} \ln x_{B,G} + w_{AB} n_{HT(A)/z_A} x_{B,G} \quad (2.36)$$

Teniendo en cuenta que los potenciales químicos están dados por:

$$\mu_{A,G}^{HT} = \mu_A^{o,G} + RT \ln \emptyset_A + RT w_{AB} \emptyset_B^2 \quad (2.37)$$

$$\mu_{B,G}^{HT} = \mu_B^{o,G} + RT \ln \emptyset_B + RT w_{AB} \emptyset_A^2 \quad (2.38)$$

llegamos a

$$\ln K_G = \ln Q_G + w_{AB} (1 - 2\emptyset_B) \quad (2.39)$$

Se puede ver que, a diferencia de la convención de Vanselow, en la de Gapon vale que

$$\ln K_G = \ln Q_G (\phi_B=0.5) \quad (2.40)$$

Aunque por lo general el intercambio iónico no cumple con el modelo de soluciones regulares, las Ecs. 2.39 y 2.40 resultan muy útiles para inferir el valor de  $K$  a partir de los datos de  $Q$ .

### 2.1.3.3-El método Gaines y Thomas.\*

Aún en los intercambio iónicos más simples se observa que el valor de la constante aparente de intercambio experimenta cambios que llegan a ser de varios órdenes de magnitud a lo largo del intervalo de sustitución. Incluso, las variaciones observadas difícilmente pueden ser descritas por el modelo de soluciones regulares. Estos comportamientos complejos nos obligan a apelar a tratamientos empíricos, donde la constante de intercambio se vincula con la aparente a través de los coeficientes de actividad de los aniones en la fase sólida.

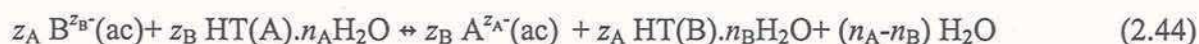
$$K_V^x = Q_V^x (\gamma_B^{z_A} / \gamma_A^{z_B}) \quad (2.41)$$

El tratamiento más simple es la integración de los llamados gráficos de Kielland, donde la constante aparente,  $Q_V^x$  ó  $Q_V^\phi$ , se representa en función de  $\phi_B$ , ya que partiendo de la relación de Gibbs-Duhem se llega a

$$\ln K_V^x = \int_0^1 \ln Q_V^x \partial \phi_B \quad (2.42)$$

$$\ln K_V^\phi = (z_A - z_B) + \int_0^1 \ln Q_V^\phi \partial \phi_B \quad (2.43)$$

Según Gaines y Thomas<sup>32</sup> el origen de las grandes desviaciones con respecto al comportamiento de solución regular se debe a los cambios en el contenido de agua interlamilar que acompañan al intercambio; éstos son mucho más importantes en el caso de las arcillas, donde la fuerte hidratación de los cationes influencia notablemente el intercambio. En todos los planteos anteriores se han despreciado estos cambios, pero lo cierto es que el número de moléculas de agua en espacio interlamilar cambia, especialmente cuando se trata de equilibrios asimétricos (ver Fig. 1.4). En realidad, la reacción 2.1 debe escribirse como



\* También conocido como el método integral.



Así, Gaines y Thomas definieron al espacio interlaminar como una mezcla de tres componentes: agua y los dos aniones. Esto requiere definir el estado de referencia del agua interlaminar para cada uno de los sólidos que componen el sistema. Para ello, Gaines y Thomas aceptan que los estados de referencia de los iones interlaminares deben corresponder a los sólidos puros. Pero hacen notar que el potencial químico del agua interlaminar debe depender de la actividad del agua en equilibrio, y definen como estado de referencia *al HDL puro en contacto con una solución acuosa infinitamente diluida en el anión que éste contiene.*<sup>§</sup>

Nuevamente, partiendo de

$$0 = n_A \partial \mu_A^{HT} + n_B \partial \mu_B^{HT} + n_W \partial a_w^{HT} \quad (2.45)$$

se llega a

$$\ln K_V^\varnothing = (z_A - z_B) + \int_0^1 \ln Q_V^\varnothing \partial \varnothing_B + z_B z_A \Delta \quad (2.46)$$

que es a una expresión extendida de la Ec.2.41, donde el término  $\Delta$ ,

$$\Delta = \int_{a_{wA,0}}^{a_{wA}} \phi_w^A \partial \ln a_w^{HT} - \int_{a_{wB,0}}^{a_{wB}} \phi_w^B \partial \ln a_w^{HT} + \int_{a_{wA}}^{a_{wB}} \phi_w^{AB} \partial \ln a_w^{HT} \quad (2.47)$$

está asociado a los cambios en la hidratación del sólido a lo largo del intercambio. Las dos primeras integrales dan cuenta de los cambios del coeficiente de actividad del agua interlaminar en las fases puras que tienen lugar cuando la concentración salina cambia. La tercera da cuenta del cambio del coeficiente de actividad del agua interlaminar durante el intercambio.

En el caso de intercambiadores catiónicos como las zeolitas,<sup>33</sup> se ha comprobado que la magnitud del término  $\Delta$  puede considerarse despreciable; esto no es sorprendente pues se trata de estructuras rígidas. Lo mismo ocurre en el caso de  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>, de estructura tipo túnel.<sup>34</sup> Es de esperarse que en el caso de los HDL la corrección propuesta por la Ec. 2.47 también sea despreciable, ya que los cambios del contenido de agua son realmente modestos (ver Fig. 1.4).

<sup>§</sup> Resulta evidente que el contenido de Cl<sup>-</sup> en el espacio interlaminar de un HDL, HT(Cl).nH<sub>2</sub>O, en contacto con una solución acuosa de NaCl es siempre el mismo, independientemente de la concentración de NaCl. También es evidente que el contenido de agua interlaminar variará con la presión osmótica, especialmente cuando la solución de NaCl en contacto con el HDL sea muy concentrada.

### 2.1.3.4-Modelos de intercambio iónico.

Los modelos de intercambio iónico presentados en la bibliografía tratan solamente de describir la dependencia de las constantes de intercambio en función de las propiedades de los iones involucrados dadas por la relación carga/radio. Ellos son los modelos propuestos por Barrer y Townsend y Eisenmann.

Barrer y Townsend,<sup>35,36</sup> a mediados de los años setenta, propusieron que el cambio de energía libre que acompaña a una reacción de intercambio puede evaluarse en términos de la teoría dieléctrica, según la cual, la energía libre de Helmholtz,  $\Delta A$ , que origina la presencia de una carga  $z$  contenida en una esfera de radio  $r$  inmersa en un dieléctrico de permitividad,  $\epsilon$ , viene dada por la ecuación:

$$\Delta A = -z^2 e^2 / 8 \pi \epsilon r \quad (2.48)$$

Aceptando que  $\Delta A \approx \Delta G$ , el cambio de energía libre de la reacción de intercambio (Ec. 2.1) se escribe como:

$$\Delta G^\circ = (e^2 / 8 \pi \epsilon_0) [(z_B z_A^2 / r_A \epsilon_{HT-A}) + (z_A z_B^2 / r_B \epsilon_{sol}) - (z_A z_B^2 / r_B \epsilon_{HT-B}) - (z_B z_A^2 / r_A \epsilon_{sol})] \quad (2.49)$$

donde  $\epsilon_{HT-A}$ ,  $\epsilon_{HT-B}$ ,  $\epsilon_{sol}$  y  $\epsilon_0$  son las permitividades de los espacios interlaminares de los HDLs, de la solución y del vacío, respectivamente. Si suponemos, además, que  $\epsilon_{HT-A}$  y  $\epsilon_{HT-B}$  son iguales, la expresión anterior se simplifica, y la constante de intercambio,  $K$ , puede calcularse de este modo.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = (e^2 / 8 \pi \epsilon_0) z_B z_A [(z_B / r_B - z_A / r_A)(1/\epsilon_{HT} - 1/\epsilon_{sol})] \quad (2.50)$$

Esta ecuación permite así estimar los valores de las constantes de intercambio a partir de la diferencia de las relaciones carga/radio, siempre y cuando se conozca el valor de la permitividad del espacio interlaminar. La validez de la Ec. 2.50 fue corroborada por Barrer y Townsend en un estudio de una serie de intercambios del tipo  $\text{NH}_4^+/\text{Me}(\text{NH}_3)_6^{2+}$  en modernita sintética.<sup>35,36</sup> La correlación encontrada por estos autores es muy buena, con excepción de  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ , que presenta una fuerte distorsión Jahn-Teller. Esta discrepancia indica que efectos tales como simetría de los iones también deben ser tenidos en cuenta.

El segundo modelo, conocido como la teoría de Eisenmann,<sup>37</sup> fue aplicado con éxito para explicar las tendencias observadas en el intercambio de cationes en el electrodo de vidrio, resinas de intercambio y mordenitas sintéticas.<sup>38</sup> Básicamente éste propone que el cambio de energía asociado al intercambio iónico se puede desglosar en dos contribuciones principales: una de tipo electrostático, que toma en cuenta la interacción que cada ión tiene con las láminas cargadas, o con los sitios del intercambiador; la otra, que corresponde a la energía asociada a los cambios de hidratación que tienen lugar en el intercambio. Es decir,



$$-RT \ln K = \Delta G^0 \approx \Delta E_{el} + \Delta E_{hid} \quad (2.51)$$

La primera contribución se define a través de la ecuación

$$\Delta E_{el} = E_L [z_L z_B / (r_B + \frac{1}{2} d_L) - z_L z_A / (r_A + \frac{1}{2} d_L)] \quad (2.52)$$

donde  $E_L$  es una constante de proporcionalidad que incluye la permitividad del espacio que separa las cargas, y  $d_L$  es el espesor de las láminas octaédricas del HDL. La segunda contribución es más difícil de cuantificar, ya que engloba los cambios de hidratación que experimentan los iones y las láminas. No obstante, en una primera aproximación, ésta puede considerarse próxima a la diferencia de energía de hidratación de los iones; cuál es el número real de aguas de coordinación que pierden los iones al ingresar al espacio interlaminar (o sitio), es una pregunta que queda pendiente.

#### 2.1.3.5-Aplicación de los modelos de intercambio iónico para el caso de los HDL.

Los modelos de Barrer y Townsend, y Eisenmann son conceptualmente similares y comparten algunas limitaciones. La más importante, tal vez, es el hecho que ninguno de ellos tiene en cuenta a las interacciones electrostáticas (repulsivas) entre los iones interlaminares vecinos. Esto restringe su uso al caso de intercambios en donde la distancia media de separación anión-anión permanece invariante. En principio, este es el caso de los intercambios simétricos, o de las familias de intercambios de igual estequiometría; esto vale siempre y cuando los iones involucrados no tengan formas o tamaños muy distintos. Así es que para analizar la aplicabilidad de estos modelos al caso de los HDL utilizaremos los datos publicados por Miyata<sup>39</sup> para el intercambio de aniones univalentes. En la Tabla 2.4 se presentan los casos estudiados. Es interesante destacar que sólo en dos estudios se han reportado valores de constantes de intercambio.<sup>40,39</sup>

Tabla 2.4, reacciones de intercambio en HDLs.

HDL	Reacciones estudiadas	Ref.
Zn-Al	$\text{Cl}^- \leftrightarrow \text{F}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{OH}^-, \text{NO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}$	40
Zn-Al	$\text{NO}_3^- \leftrightarrow \text{HPO}_4^{2-}$	41
Zn-Al	$\text{Cl}^- \leftrightarrow \text{Naranja de Metilo}$	42
Zn-Al	$\text{ClO}_4^- \leftrightarrow \text{Fluoresceína}$	43
Mg-Al	$\text{Cl}^- \leftrightarrow \text{HPO}_4^{2-}$	2, 44
Mg-Al	$\text{NO}_3^- \leftrightarrow \text{F}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{OH}^-, \text{Cl}^-, \text{CO}_3^{2-}, \text{NYS}^{2-}, \text{SO}_4^{2-}$	39
Zn-Cr	$\text{NO}_3^- \leftrightarrow \text{ClO}_4^-, \text{CH}_3\text{CO}_2^-; \text{Cl}^- \Delta \text{CH}_3\text{CO}_2^-, \text{MnO}_4^-$	45
Li-Al	$\text{Cl}^- \leftrightarrow 1,2-, 1,3-, 1,4\text{-bencendicarboxilato}$	46
Li-Al	$\text{Cl}^- \leftrightarrow \text{succinato, adipato, fumarato, malonato,}$	47
Li-Al	$\text{Cl}^- \leftrightarrow 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4-, 3,5\text{-piridindicarboxilato}$	48, 49

Los valores de las constantes de intercambio determinadas por Miyata, los radios de los aniones y sus energías de hidratación se presentan en la Tabla 2.5.

Tabla 2.5, constantes de intercambio nitrato-halogenuro.

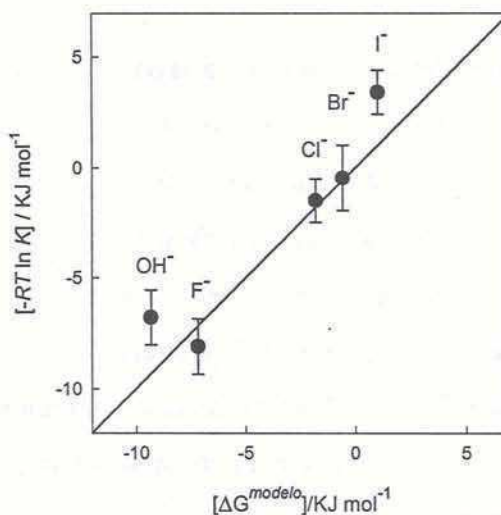
$A^-$	$\ln K$ (39)	$d_{003}/\text{\AA}$ (39)	$r_A/\text{\AA}$ (50)	$r_{A-}/\text{\AA}$ (51)	$\Delta G_{hid}/\text{kJ mol}^{-1}$ (52)
$\text{OH}^-$	3.27	7.55	1.20	1.37	-349
$\text{F}^-$	2.74	7.66	1.14	1.33	-472
$\text{Cl}^-$	0.61	7.86	1.67	1.81	-341
$\text{Br}^-$	0.19	7.95	1.82	1.96	-327
$\text{NO}_3^-$	0	8.79	1.89	-	-306
$\text{I}^-$	-1.38	7.65	2.06	2.2	-283

En su trabajo, Miyata mostró la existencia de una dependencia lineal entre las constantes de los intercambios nitrato-halogenuro y las distancias interbasales de los distintos HT(A), lo que cualitativamente es una buena aproximación a las Ecs. 2.50 y 2.52. En la Fig. 2.2 se comparan los valores de las constantes de los intercambios nitrato-halogenuro con los que resultan de la Ec. 2.50. Los valores de  $\Delta G^{\text{modelo}}$  fueron calculados con  $\epsilon_{\text{HT}} = 4$  y los radios iónicos de Shannon.<sup>50</sup> Como puede apreciarse, la correlación es bastante buena, aunque es mucho menos satisfactoria que la encontrada por Barrer *et al.* para los intercambios en zeolitas.<sup>35,36</sup>

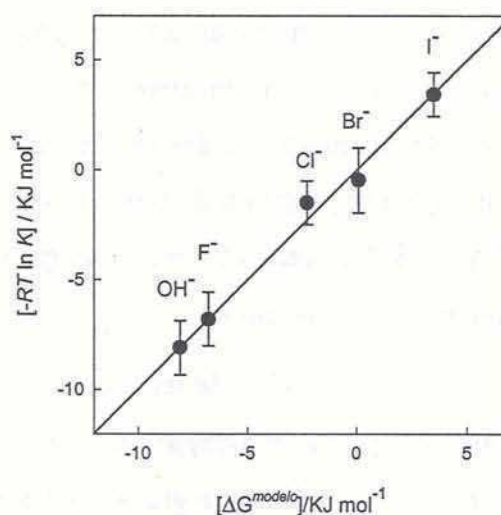
Para aplicar el modelo de Eisenman supondremos que el grado de hidratación del sólido no cambia significativamente, dado que se trata de intercambios simétricos, y que



todos los aniones se deshidratan por completo al ingresar en la galería del HDL; los valores  $\Delta G_{\text{hid}}$  son los presentados en la Tabla 2.5. El espesor de las láminas brucíticas,  $d_L$ , es 4.8 Å. Si bien es posible tomar a la distancia de separación entre los centros cargas como la mitad del espaciado interbasal, estaríamos incorporando la incerteza de un valor sensible a las condiciones experimentales;<sup>53</sup> cambios en el contenido de agua pueden redundar en diferencias en  $d_{003}$  de hasta 0.3 Å.<sup>54</sup> En la Fig. 2.3 puede verse que la correlación, con  $E_L = -2250 \text{ kJ mol}^{-1}$ , es excelente.



**Figura 2.2** Comparación de los valores de energía libre de intercambio experimentales con los calculados según el modelo de Barrer para los intercambios halogenuro-nitrato. Las bandas de error en el eje y indican las variaciones de las constantes aparentes.



**Figura 2.3** Comparación de los valores de energía libre de intercambio experimentales con los calculados según el modelo de Eisenman para los intercambios halogenuro-nitrato.

Las diferencias entre estos modelos sugieren que la fuerza impulsora del intercambio en HDL no es sólo el cambio de hidratación de los aniones, como está implícito en la Ec. 2.50. No obstante la influencia de la hidratación es muy importante. De hecho, la representación de Eisenman, aún con las limitaciones de nuestras suposiciones, muestra claramente que los valores de  $K$  están determinados por dos contribuciones grandes, de magnitud parecida, que se contraponen. Esto limita ciertamente la capacidad predictiva del modelo para casos más complejos.

#### 2.1.3.6-Aspectos estructurales del intercambio en HDL.

Así como los trabajos que informan constantes de intercambio son escasos, existen muy pocos estudios sobre las modificaciones que sufre el espaciado interbasal durante el intercambio. En principio, si la diferencia de los radios de los aniones fuera apreciable, ésta debería manifestarse en el patrón de difracción de la solución sólida, y la información ofrecería una idea más acabada de los procesos de intercambio. El estudio más completo en este sentido corresponde a Ookubo *et al.*,<sup>44</sup> quienes caracterizaron los cambios estructurales que sufre la hidrotalcita, Mg-Al(Cl), durante el intercambio entre cloruro y fosfato ácido, en un amplio intervalo de composiciones. A través de la deconvolución del pico que corresponde a la reflexión interbasal principal, estos autores mostraron que para los HDL parcialmente intercambiados coexisten dos patrones de difracción, con distancias  $d_{003}$  que corresponden al HDL de  $\text{Cl}^-$  y de  $\text{HPO}_4^{2-}$ . A partir de la variación de las áreas de estos picos con el porcentaje de fosfato incorporado, que muestra tres regiones bien diferenciadas, los autores concluyen que el intercambio ocurre en etapas. Si se tiene en cuenta que el diagrama resultante es similar al de una mezcla de dos fases puras, es muy probable que los resultados de Ookubo *et al.* indiquen segregación de fases, al menos cuando el porcentaje de fósforo varía entre el 7 y el 80%; fuera de estos límites los sólidos parcialmente intercambiados difractan como una única fase pura.

Si dos fases sólidas segregan, la relación de las concentraciones de los iones en la solución debe permanecer constante, ya que el agregado de uno de ellos simplemente hace variar las cantidades relativas de las fases sólidas (regla de las fases). Este comportamiento ha sido documentado para el intercambio de  $2\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Sr}^{2+}$  en la zeolita sintética Linde X,<sup>55,56</sup> pero no es el caso del intercambio estudiado por Ookubo *et al.*<sup>44</sup>

Otros estudios mostraron que el intercambio parcial de  $\text{Cl}^-$  por 4-fenilazofenilacetato en HDLs de Mg-Al(Cl) conduce, en ciertos casos, a interestratificación,<sup>57</sup> en donde el sólido



adquiere una nueva estructura formada por una sucesión alternada de espacios interlaminares ocupados por los aniones A y B, exclusivamente, caracterizada por un nuevo espaciado interbasal,  $d_{001}^{AB}$ , que es una suma de las distancias  $d_{003}^A$  y  $d_{003}^B$ . Iyi *et al.*<sup>57</sup> mostraron que la interestratificación se da sólo para HDLs de alta densidad de carga ( $x = 0.33$ ) y cuando el porcentaje de cloruro intercambiado está entre el 50 y 75%. Las condiciones para obtener HDL interestratificados son algo drásticas (envejecimiento prolongado de la suspensión a 100 °C), y es probable que la disolución-recristalización del HDL juegue un papel importante.

También se ha observado interestratificación en el HDL de Mg-Al(tereftalato) puro. Lo interesante del caso es que esto ocurre al variar el contenido de agua en el sólido durante el secado. En ciertas condiciones, se origina una sucesión alternada de planos hidratados y deshidratados que originan una fase metaestable interestratificada.<sup>58,59</sup>

En los casos en que la periodicidad de los espacios interlaminares con distinto grado de expansión sea baja, y su ordenamiento aleatorio, los espaciados interbasales no serán discernibles por PXRD.<sup>60</sup>

#### 2.1.4-Quimisorción de aniones en HDL.

Los HDL exponen a la solución, además de sus espacios interlaminares, lo que en la jerga de las arcillas se conoce como “superficies externas”. Estas son las láminas brucíticas expuestas a la solución circundante, cuya carga está balanceada por la adsorción de contraiones, que son los mismos aniones involucrados en el intercambio. La contribución de estas caras al intercambio depende del tamaño de los cristalitos en la dirección  $z$ . Las partículas de HDL, típicamente hexagonales, también exponen “bordes”, que son los bordes de las láminas brucíticas que componen las partículas. En estos bordes, defectos, los entornos de coordinación de los cationes son distintos a los del seno de la lámina, y los metales, en vez de estar rodeados solamente por oxhidrilos (tricoordinados), están también rodeados por moléculas de agua y oxhidrilos (con un número de coordinación menor). Estas moléculas de  $H_2O$  y estos grupos OH pueden ser intercambiados por aniones, en una reacción que es mucho más específica que el intercambio iónico, y que se conoce como quimisorción o complejación superficial.

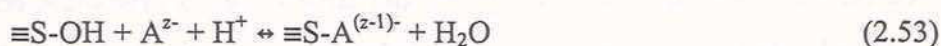
La contribución de este nuevo proceso a la remoción de un anión de la solución en particular dependerá no sólo del tamaño de los cristalitos en plano  $xy$ , sino que también de la afinidad del anión por estos sitios. La información disponible sobre quimisorción de

aniones en HDLs es también escasa. Los trabajos más importantes son los de Hou y Kirkpatrick,<sup>61</sup> y Randall *et al.*,<sup>62</sup> que más que caracterizar la energética de la quimisorción, buscan identificar las especies superficiales, o de borde, formadas. El primero muestra, a través de mediciones de RMN de <sup>77</sup>Se, que el seleniato se fija a la hidrotalcita tanto por intercambio iónico como por quimisorción en sitios de borde. El segundo, mediante estudios de EXAFS, demuestra que el arseniato forma complejos bidentados en los bordes del HDL Fe(II)-Fe(III)(SO<sub>4</sub>), *green rust*.

#### 2.1.4.1-Complejación superficial en interfaces óxido-solución.

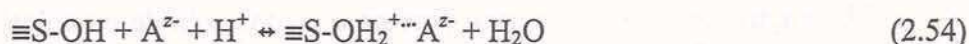
Los principios que rigen la quimisorción de aniones sobre los bordes de un HDL deben, en principio, ser análogos a los que controlan la quimisorción sobre superficies de óxidos, un proceso mucho más estudiado.<sup>63-66</sup> La descripción más acabada de este fenómeno es el modelo de complejación superficial. A continuación presentaremos, muy brevemente, los fundamentos sobre los que se sustenta y su formalismo. Para un tratamiento más detallado del tema, el lector puede consultar las referencias antes citadas.

Este modelo se basa en un concepto: los principios de la química de coordinación son universales; esto es, que los mismos principios que describen la química de coordinación de sistemas homogéneos (e.g., complejación en solución), también describen la química de interfaces. Así, en esta concepción, la quimisorción de aniones en interfaces óxido-solución es descrita como una reacción de intercambio de ligandos, en la que el anión desplaza a uno, o más, grupos OH (o moléculas de agua) coordinados a los centros metálicos de la superficie.



donde  $\equiv\text{S-OH}$  representa a los grupos OH superficiales.

Según este modelo, la afinidad del anión por la superficie está determinada por la afinidad del anión por los centros metálicos superficiales. Si la afinidad del anión  $\text{A}^{z-}$  por  $\equiv\text{S}$  es grande, la adsorción (quimisorción) da lugar a la formación de complejos superficiales  $\equiv\text{S-A}^{(z-1)-}$  de esfera interna. Por el contrario, si la afinidad por  $\equiv\text{S}$  es baja, la adsorción conduce a la formación de complejos superficiales de esfera externa, que se representa por el siguiente equilibrio:





Nótese que las reacciones 2.53 y 2.54 son estequiométricamente idénticas, pero que conducen a especies de naturaleza distinta. Estos equilibrios superficiales se describen a través de la ley de acción química de las masas:

$$K^{S,i} = \{\equiv S-A^{(z-1)-}\} / \{\equiv SOH\} [A^{z-}] [H^+] \quad (2.55)$$

$$K^{S,e} = \{\equiv S-OH_2^+ \cdots A^{z-}\} / \{\equiv SOH\} [A^{z-}] [H^+] \quad (2.56)$$

donde {} indica concentración superficial (o exceso superficial). Es fácil ver que la Ec. 2.53 es otra forma de escribir la isoterma de Langmuir; si fijamos la concentración de protones en un valor constante y resolvemos el balance de sitios superficiales,  $N_S = \{\equiv SOH\} + \{\equiv S-A^{(z-1)-}\}$ , podemos ver que  $K^{S,i}$  es la constante de adsorción de Langmuir. Debe anticiparse que las constantes, tal cual están escritas en 2.55 y 2.56, son constantes condicionales.

El modelo de complejación superficial fue construido sobre la base de una abundante información termodinámica (isotermas de adsorción) y del paralelismo observado entre las constantes de adsorción y las de complejación.<sup>67-69</sup> La información espectroscópica (IR) y estructural (EXFAS) recogida más recientemente ha demostrado la existencia de los complejos superficiales. De hecho, los complejos superficiales son verdaderas especies químicas, que se manifiestan según sus propiedades características en diversos procesos, como por ejemplo, disolución<sup>70</sup> y fotocátalisis.<sup>71</sup> El uso del modelo (o concepto) de complejación superficial para racionalizar los procesos que ocurren en las interfaces óxido-solución está tan extendido, que hoy existen bases de datos. La recopilación más importante se debe a Dzombak y Morel,<sup>65</sup> quienes compilaron la información disponible hasta 1990 sobre la quimisorción de numerosos aniones sobre oxohidróxidos de hierro(III).

Stumm<sup>67-69</sup> demostró que existe una correlación lineal (LFER, *Linear Free Energy Relationship*) entre las constantes de estabilidad de los complejos formados en las superficies de  $\alpha$ -FeOOH y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y las constantes de estabilidad de complejos acuosos análogos. Por su parte, Dzombak y Morel<sup>65</sup> encontraron que las constantes de estabilidad de los complejos formados en la superficie de Fe(OH)<sub>3</sub> por aniones inorgánicos siguen una LFER con los valores de pK<sub>a2</sub> de sus ácidos conjugados; e.g.,

$$\log K_L^{int} = 6.38 + 0.72 \text{ pK}_{a2} \quad (2.57)$$

Esta LFER indica que cuanto mayor es la basicidad del anión mayor será su afinidad por la superficie; esta es una tendencia que es frecuente encontrar en el caso de complejos acuosos. En contraposición, los resultados presentados por Weisz<sup>72</sup> muestran que la

afinidad de los aniones de ácidos dicarboxílicos por la superficie de  $\text{TiO}_2$  disminuye con  $\text{p}K_{\text{a1}}$ . Si bien la naturaleza de los aniones es diferente, el origen de esta discrepancia no es claro. Los resultados de Weisz, no obstante, indican que la basicidad (de Brønstead) del ligando no es el único factor que debe ser tenido en cuenta a la hora de predecir constantes de estabilidad de complejos superficiales.

El modelo de complejación superficial es una excelente ilustración de la universalidad de los conceptos de la química de coordinación. Pero no debe perderse de vista que la estructura cristalina de la superficie expuesta a la solución dicta el tipo de complejos superficiales que se forman. A diferencia del caso homogéneo, en donde los iones metálicos están rodeados por, digamos, seis moléculas de agua, y por lo tanto tiene seis posiciones de coordinación posibles, los iones metálicos en la superficie de un óxido tienen gran parte de su esfera de coordinación ocupada por iones oxo, que son los que lo ligan al seno del sólido. El número de grupos OH, o de aguas, que un ión metálico superficial dispone para la quimisorción depende de la estructura de la cara cristalográfica que se trate. La Fig. 2.4 ilustra la estructura de la cara (001) de la anatasa, y muestra que los iones  $\text{Ti}^{4+}$  de la superficie sólo tienen una posición apta para el intercambio de ligandos, mientras que los iones situados en los bordes tienen dos. Estos sitios, por lo tanto, darán lugar a complejos superficiales distintos (Fig. 2.5). La complejación superficial sobre el  $\text{TiO}_2$  la ejemplificaremos con el oxalato como adsorbato.

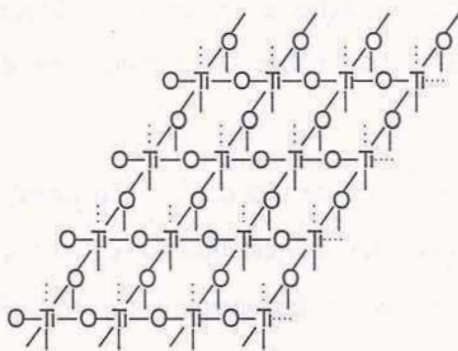
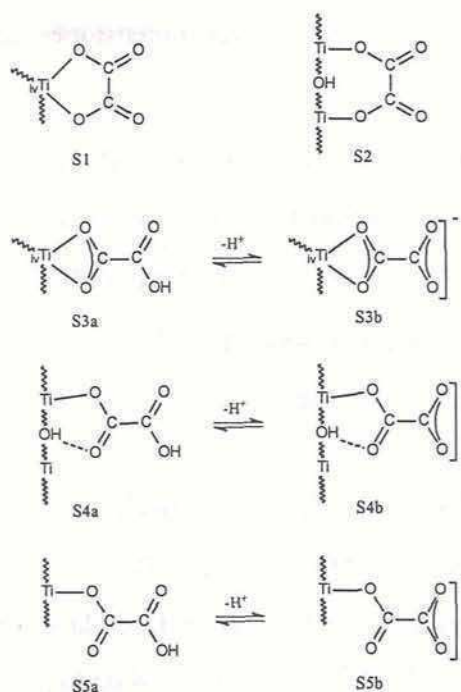


Figura 2.4 Superficie 001 del  $\text{TiO}_2$ . La líneas punteadas representan sitios de coordinación sobre centros de  $\text{Ti(IV)}$ .





**Figura 2.5** Diversos complejos superficiales de oxalato sobre la superficie (S2, S4, S5) y los bordes (S1, S3) del  $\text{TiO}_2$ .

La notación, e.g.,  $\equiv\text{SOH}$ , es la más simple, y la que mantendremos en esta Sección. Pero debe tenerse siempre presente que ésta es sólo ilustrativa, que no describe la real naturaleza de las especies superficiales. Una notación más descriptiva,  $\equiv\text{S}(\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_m$ , pero también limitada fue propuesta por Regazzoni *et al.*<sup>73,74</sup> sobre la base del análisis de la entalpía y entropía de las reacciones de acidez superficial y del comportamiento electroforético de hematita inmersa en soluciones de aniones complejantes monovalentes. Una descripción más acabada aún, la ofrece el modelo MUSIC (*Multiple Site Complexation*),<sup>75-77</sup> que reconoce la existencia de distintos tipos de sitios, cuya naturaleza está determinada por la coordinación característica que define cada cara cristalográfica. Según este modelo, la cara (001) de la anatasa, eléctricamente neutra, se describe como un arreglo de sitios  $\equiv\text{TiOH}^{1/3-}$  y  $\equiv\text{OH}^{1/3+}$ , en igual número (ver Fig. 2.4). En general, el modelo MUSIC describe las superficies como arreglos de sitios  $\equiv\text{S}_n\text{OH}_p^{(nv-2+p)}$  distintos,\*\* cuya carga formal está dada por criterio de neutralización local de la carga (primera ley de Pauling). La limitación más importante del modelo MUSIC, especialmente a la hora de describir los

\*\* En  $\equiv\text{S}_n\text{OH}_p^{(nv-2+p)}$ ,  $v$  es la valencia formal del enlace S-O, i.e., la carga del catión dividido por su número de coordinación.

comportamientos de quimisorción, es que, para estimar el número de cada uno de los sitios, se debe conocer con precisión el hábito y las dimensiones de las partículas coloidales, lo que no es el caso general.<sup>78</sup>

Las reacciones de complejación superficial están siempre acompañadas por reacciones de protonación-desprotonación, que reflejan la acidez de Brønstead de la superficie. Éstas se representan por los siguientes equilibrios:



Cuyas respectivas constantes son:

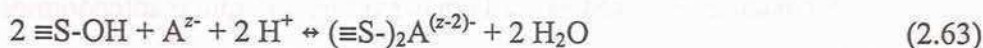
$$K_{a1}^S = \{\equiv\text{SOH}\}[\text{H}^+]/\{\equiv\text{SOH}_2^+\} \quad (2.60)$$

$$K_{a2}^S = \{\equiv\text{SO}^-\}[\text{H}^+]/\{\equiv\text{SOH}\} \quad (2.61)$$

Puede verse que el punto de carga cero,  $\text{pH}_0$ , de la superficie, esto es, el valor de  $\text{pH}$  para el cual se cumple que  $\{\equiv\text{SOH}_2^+\} = \{\equiv\text{SO}^-\}$ , está dado por,

$$\text{pH}_0 = \frac{1}{2}(\text{p}K_{a1}^S + \text{p}K_{a2}^S) \quad (2.62)$$

Por supuesto, la quimisorción de aniones polivalentes no conduce sólo a la formación de especies  $\equiv\text{S-A}^{(z-1)-}$ , sino que también puede dar lugar a complejos bidentados mononucleares, como lo ilustra la Fig. 2.5, o binucleares, como se representa en la Ec. 2.63.



con

$$K_{II}^{S,i} = \{(\equiv\text{S-})_2\text{A}^{(z-2)-}\} / \{\equiv\text{SOH}\}^2 [\text{A}^{z-}] [\text{H}^+]^2 \quad (2.64)$$

También es frecuente describir al equilibrio 2.63 por

$$K_{II}^{S,i} = \{(\equiv\text{S-})_2\text{A}^{(z-2)-}\} / \{\equiv\text{SOH}\} [\text{A}^{z-}] [\text{H}^+]^2 \quad (2.65)$$

Si bien las Ecs. 2.64 y 2.65 predicen la misma dependencia con  $\text{pH}$ , éstas conducen a diferentes especiaciones. Mientras que las Ecs. 2.55 y 2.65 indican que la relación entre las especies bidentadas y monodentadas,  $\{(\equiv\text{S-})_2\text{A}^{(z-2)-}\} / \{\equiv\text{S-A}^{(z-1)-}\}$ , es independiente del grado de cubrimiento, las Ecs. 2.55 y 2.64 indican que la concentración relativa del complejo superficial bidentado aumenta conforme disminuye el grado de cubrimiento; e.g.,

$$\{(\equiv\text{S-})_2\text{A}^{(z-2)-}\} / \{\equiv\text{S-A}^{(z-1)-}\} = K_{II}^{S,i} / K_I^{S,i} \times 1 / \{\equiv\text{SOH}\} [\text{H}^+] \quad (2.66)$$

Sigg y Stumm,<sup>69</sup> y Müller y Sigg<sup>79</sup> analizaron estos dos casos y llegaron a la conclusión que el valor del exponente de  $\{\equiv\text{SOH}\}$  debe ser intermedio, entre 1 y 2. Lo cierto es que la formación de un complejo superficial bidentado binuclear requiere de dos sitios  $\equiv\text{SOH}$  vecinos, y como la disponibilidad de estos primeros vecinos es mayor cuanto más descubierta está la superficie, la Ec. 2.63 ofrece una descripción más conceptual.



La Tabla 2.6 resume las reacciones que pueden tener lugar en las interfaces óxido-solución para el caso de la quimisorción de un anión de un ácido débil diprótico  $H_2A$ .

Tabla 2.6, equilibrios ácido base y de complejación superficial de un ácido diprótico.

$\equiv S-OH + H^+ \leftrightarrow \equiv S-OH_2^+$
$\equiv S-OH + OH^- \leftrightarrow \equiv S-O^- + H_2O$
$\equiv S-OH + H_2A \leftrightarrow \equiv S-A^- + H_2O + H^+$
$\equiv S-OH + H_2A \leftrightarrow \equiv S-AH + H_2O$
$2 \equiv S-OH + H_2A \leftrightarrow (\equiv S-)_2A + 2 H_2O$

Estas especies se distribuyen cumpliendo con el balance de masa superficial.

$$[\equiv S-]_{total} = [\equiv S-OH_2^+] + [\equiv S-OH] + [\equiv S-O^-] + [\equiv S-A^-] + [\equiv S-AH] + 2 [(\equiv S-)A] \quad (2.67)$$

#### 2.1.4.2-La interfaz electrificada.

La mayoría de las reacciones superficiales que hemos descripto en la Sección anterior conducen a la formación de especies cargadas, que definen, por lo tanto, el estado de carga de la superficie, lo que a su vez modifica la distribución de especies superficiales. Como anticipáramos, las constantes  $K^S$  son constantes condicionales, que deben ser corregidas por la variación del potencial superficial. El origen de esta corrección surge naturalmente si se identifican las contribuciones principales a la energía libre de adsorción. Estas son tres:<sup>80,81</sup>

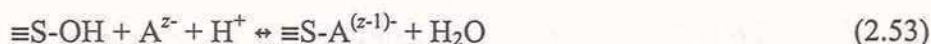
$$\Delta G_{ads}^0 = \Delta G_{quim}^0 + \Delta G_{elec} + \Delta G_{solv} \quad (2.68)$$

La primera,  $\Delta G_{quim}^0$ , es una contribución específica o química, cuya magnitud refleja la estabilidad y tipo de complejo superficial; por ejemplo, los complejos superficiales de esfera externa están caracterizados por valores de  $\Delta G_{quim}^0$  bajos, aunque negativos. La contribución electrostática,  $\Delta G_{elec}^0$ , da cuenta del trabajo eléctrico necesario para llevar un ión de carga  $z_i$  desde el seno de la solución a una superficie cuyo potencial es  $\Psi$ .

$$\Delta G_{elec} = -W_{el} = -z_i F \Psi \quad (2.69)$$

donde  $z_i$  incluye el signo. El tercer término,  $\Delta G_{solv}$ , es la contribución más modesta, y en la mayoría de los casos es considerada despreciable;<sup>66</sup> ésta da cuenta del cambio de energía libre asociado a la pérdida de parte de la esfera de hidratación de los iones.<sup>81</sup>

Aceptando que  $\Delta G_{solv}$  es despreciable, y que los centros de carga de las especies  $\equiv SOH_2^+$ ,  $\equiv SO^-$  y  $(\equiv S-)A^{(z-i)-}$  definen un plano en el que el potencial es  $\Psi_0$ , es fácil ver que, por ejemplo, para el equilibrio



se cumple

$$K^{\text{int},i} = K^{\text{S},i} \exp[-(z-1)F\Psi_0/RT] \quad (2.70)$$

donde

$$K^{\text{int},i} = \exp(-\Delta G_{\text{quim}}^0/RT) \quad (2.71)$$

es la constante intrínseca (independiente del potencial superficial) del equilibrio 2.50, y es la que representa la estabilidad del complejo superficial  $\equiv\text{S-A}^{(z-1)-}$ . En el caso de complejos de esfera externa, los centros de carga de los contraiones adsorbidos definen otro plano, donde el potencial es  $\Psi_\beta$ , y la corrección toma la forma

$$K^{\text{int},e} = K^{\text{S},e} \exp[Fz(\Psi_\beta - \Psi_0)/RT] \quad (2.72)$$

Esta corrección, que depende de las contribuciones relativas de  $\Delta G_{\text{quim}}^0$  y  $\Delta G_{\text{elec}}$  a  $\Delta G_{\text{ads}}^0$ , es muy importante para complejos superficiales de esfera externa, mientras que es una corrección de segundo orden en el caso de quimisorción.<sup>66</sup>

Si bien el modelo de complejación superficial es la descripción más acabada del fenómeno de adsorción iónica en interfaces óxido-solución, éste no alcanza para describir la distribución de carga y potencial a través de la interfaz cargada. De hecho, para evaluar  $K^{\text{int},i}$ , es necesario recurrir a alguno de los modelos de doble capa eléctrica disponibles. El modelo de complejación superficial está siempre acoplado a un modelo de doble capa eléctrica.

Una descripción de los distintos modelos de doble capa eléctrica puede encontrarse en las Refs. 63-66. Aquí sólo mencionaremos los más comunes, cuyas características salientes se presentan en la Tabla 2.7; la Fig. 2.6 muestra los perfiles de potencial a través de la interfaz según los distintos modelos. La elección del modelo de doble capa eléctrica depende del tipo de observación que quiera describirse. Los modelos de Capa Compacta y Capa Difusa son los más simples, pero el primero niega el fenómeno electrocinético, mientras que el segundo sobrestima los valores de la movilidad electroforética. El modelo de Triple Capa ofrece una aproximación mucho mejor, pero es más complejo y recurre a un mayor número de parámetros ajustables. Cualquiera de estos tres modelos es adecuado para describir la especiación de las superficies de los óxidos dispersos en soluciones acuosas. Sin embargo, los valores de  $K^{\text{int},i}$  que resultan de éstos difieren.<sup>82</sup>



Tabla 2.7, ecuaciones de los modelos de potencial superficial.

Modelo	Ecuaciones
Helmholtz-Perrin (Capa Compacta)	$\Psi_o = \sigma_o / C$ $\sigma_\beta + \sigma_o = 0$
Gouy-Chapman (Capa Difusa)	$\Psi_o = \Psi_d$ $\sigma_d = 11.74 I^{1/2} \sinh(-e\Psi_o/kT)$ $\sigma_d = -\sigma_o$
Gouy-Chapman-Stern- Graham (Triple Capa)	$\Psi_o - \Psi_\beta = \sigma_o / C_1$ $\Psi_\beta - \Psi_\delta = \sigma_\delta / C_2$ $\sigma_\beta = \sum [z_i c_i \sigma_o^i K_i \exp(-z_i \Psi_\beta / RT)] / [1 + (c_i K_i \exp(-z_i \Psi_\beta / RT))]$ $\sigma_\delta = 0.1174 I^{1/2} \sinh(-F\Psi_\delta / 2RT)^*$ $\sigma_\delta + \sigma_\beta + \sigma_o = 0$

$\Psi_i$  = potencial en el plano  $i$   
 $\sigma_i$  = carga en el plano  $i$   
 $C_i$  = capacitancia de la región  $i$   
 $e$  = carga del electrón  
 $k$  = constante de Boltzmann  
 $T$  = temperatura absoluta (K)

$c_i$  = concentración del ion  $i$   
 $z_i$  = valencia del ion  $i$   
 $K_i$  = constante del ion  $i$   
 $R$  = constante de los gases  
 $I$  = fuerza iónica  
 $F$  = constante de Faraday

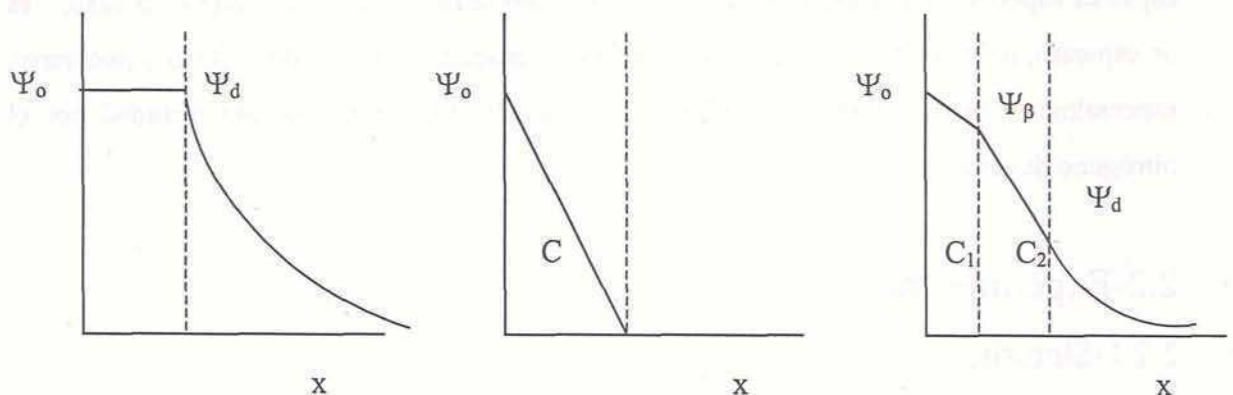


Figura 2.6 Perfiles de potencial superficial en función de la distancia, según los modelos de Gouy-Chapman ó Capa Difusa (izquierda), Helmholtz-Perrin ó Capa Compacta (centro) y Gouy-Chapman-Stern-Graham ó Triple Capa (derecha).

#### 2.1.4.3-Quimisorción de As(V), Cr(VI) y hexacianoferrato(III): algunos casos de estudio.

La adsorción de As(V) sobre ferrihidrita fue recientemente estudiada por Jain *et al.*,<sup>83,84</sup> y por Stanford,<sup>85</sup> quienes describieron la dependencia de la adsorción con pH en función de equilibrios que involucran complejos superficiales mono y bidentados con

distinto grado de protonación. Otros autores,<sup>86</sup> sin embargo, mostraron que la adsorción de arseniato y fosfato sobre goetita puede ser descripta sólo en términos de especies monodentadas, aunque éstas no alcanzan para dar cuenta de su adsorción competitiva. En un estudio estructural, Fendorf *et al.*<sup>87</sup> interpretaron que el arseniato y el cromato forman tres tipos de complejos sobre la superficie de  $\alpha$ -FeOOH: monodentados, bidentados mononucleares y bidentados binucleares. En un estudio cinético posterior, Grossl *et al.*<sup>88</sup> concluyeron que la formación de los complejos bidentados binucleares es precedida por la formación de las especies monodentadas. Por su parte, Waychunas *et al.*,<sup>89,90</sup> en detallado estudio EXAFS, demostraron que el arseniato adsorbido en la cara (110) de la goetita forma sólo complejos bidentados binucleares, desplazando sólo a OHs monodentados. Esta conclusión fue corroborada por un estudio ATR-FTIR,<sup>91</sup> que además mostró que un tercer oxígeno del  $\text{AsO}_4^{3-}$  se coordina a través de enlaces puente hidrógeno a un oxhidrilo tridentado vecino.

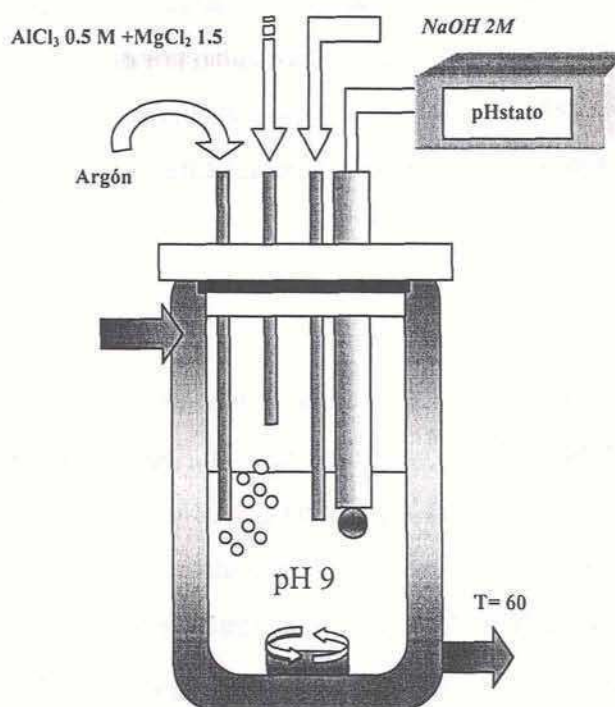
La adsorción de hexacianoferrato(III) sobre  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  fue estudiada por Cheng *et al.*,<sup>92,93</sup> quienes a partir de la dependencia del exceso superficial con pH y de los valores medidos de la entalpía y entropía de adsorción, concluyeron este ión complejo que forma especies superficiales de esfera externa. Aunque sólo se ha documentado un único caso,<sup>94</sup> es de esperar que los ciano complejos puedan formar especies superficiales hetero-binucleares, especialmente en los casos de óxidos de metales de transición con alta afinidad por el nitrógeno del cianuro.<sup>95</sup>

## 2.2-Experimental.

### 2.2.1-Síntesis.

El HDL Mg-Al(Cl) se preparó del siguiente modo: se conectó externamente un termostato (HAAKE S-3) a un reactor encamisado conteniendo 50 mL de NaOH a pH 10. Sobre esta solución, y con agitación permanente, se dispensaron simultáneamente por goteo 250 mL de la solución  $\text{AlCl}_3$ - $\text{MgCl}_2$  1: 2 y NaOH 2M, a fin de mantener el pH constante en un valor de 9 durante todo el goteo. Una vez finalizada la precipitación del precursor, se mantiene en agitación por 6 hs. a 60 °C. Toda la operación anterior se realiza bajo un burbujeo permanente de Ar, a fin de minimizar la incorporación de carbonato atmosférico en el sólido. Luego se lava 6 veces por centrifugación-resuspensión con agua Milli-Q. El pellet es secado a 75 °C en estufa, para su posterior molienda en mortero de ágata y envasado.





Esquema 2.1 Celda de síntesis

### 2.2.2- Caracterización.

*Análisis por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR):* Los espectros infrarrojos se determinan en un FTIR (infrarrojo por transformada de Fourier) Nicolet 510 P (INQUIMAE). Los sólidos se analizan en pastillas de aproximadamente 2,0 mg de muestra en 200,0 mg de KBr. Posteriormente, los espectros de absorbancia son corregidos en su línea de base y suavizados, a fin de hacer más fácil su comparación.

*Análisis por difracción de rayos X (PXRD):* Ver Cap. 4, Sec. 4.2.

*Análisis por microscopía electrónica TEM:* Ver Cap. 4, Sec. 4.2.

### 2.2.3- Experimentos de adsorción e intercambio.

En todos los experimentos de adsorción el procedimiento es similar: se prepara una suspensión fresca de 4 g por litro de HDL  $Mg_{1-x}Al_x(OH)_2Cl_x \cdot nH_2O$  sonicada exhaustivamente por espacio de una hora, hasta obtener una suspensión estable. Ésta se dispensa en un tubo de centrifuga conteniendo una cierta masa de la solución de los aniones a adsorber. Una vez pesado el agregado de suspensión, se agita vigorosamente. El sistema se deja equilibrar 10 minutos y se protege de la luz si es necesario. Luego de centrifugar la solución sobrenadante es analizada.

Dado que la dispersión de los valores obtenidos con un procedimiento basado en la gravimetría de soluciones con balanza analítica (0.1 mg) es notablemente inferior a la

obtenida con material volumétrico, se ha utilizado en todos los experimentos. Los equivalentes adsorbidos o intercambiados se calculan por diferencia entre la cantidad inicial y final en solución, de cada uno de los aniones. Las curvas de calibrado se realizan cada vez que se midan las concentraciones de los aniones, utilizando soluciones patrones frescas de los mismos.

#### 2.2.4-Experimentos de disolución.

*A pH variable:* se realizan agregando volúmenes crecientes de HCl a una cantidad constante de suspensión de HDL, en relaciones inferiores a la necesaria para alcanzar la disolución total. Si bien pH es variable, se deja que el coloide evolucione en contacto con la solución por espacio de 72 hs. Una vez finalizado este intervalo, los sobrenadantes se analizan en términos del contenido de ambos cationes en solución, así como el valor de pH de la misma. Dichos sobrenadantes se filtran por membrana Millipore® de 0,05  $\mu\text{m}$  de diámetro de poro. Los cationes se analizan por AAS, en el caso del Mg(II) y por colorimetría, en el caso del Al(III). La medida de pH se realiza por potenciometría.

*A pH constante:* se suspenden 0.1 g de sólido con ultrasonido en 200 mL de agua bidestilada. Luego se introduce la suspensión en un reactor cerrado con agitación magnética. Se regula pH al valor correspondiente a la experiencia, agregando pequeñas cantidades de HCl  $2.7 \text{ mol dm}^{-3}$ , con un titulador automático Metrohm. Para mejorar la precisión de la determinación cinética, se asume que en estas condiciones, el volumen de ácido agregado (descontando el utilizado para ajustar el pH del medio) es directamente proporcional a la cantidad de sólido disuelto, por lo que no es necesario medir la concentración de los cationes. Queda entonces definido el grado de avance como  $f = V/V_{\infty}$ .

#### 2.2.5-Movilidad electroforética.

Las mediciones de movilidad electroforética se realizaron en un equipo MALVERN Zeta Sizer 2000. Este equipo determina la movilidad en base interferometría laser por efecto doppler (LDE).

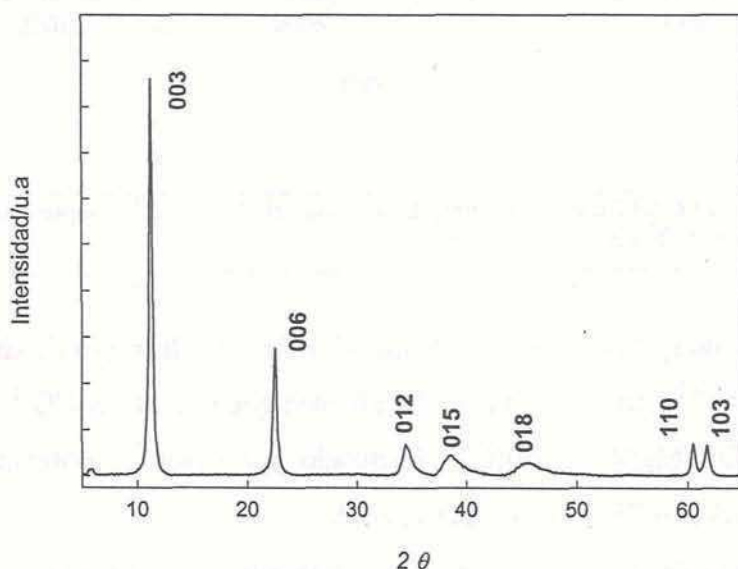


## 2.3-Resultados y discusión.

### 2.3.1-Caracterización del HDL Mg(II)-Al(III)(Cl).

#### 2.3.1.1-Caracterización por difracción de rayos X (PXRD).

La Fig. 2.7 muestra el diagrama de PXRD del sólido sintetizado, que corresponde a la fase cristalina HDL.<sup>96</sup> La distancia interbasal,  $c/3$ , calculada como  $(d_{003} + 2 d_{006})/2$  es  $7.87 \pm 0.02$  Å, mientras que el parámetro de red  $a$ , es decir la distancia entre centros metálicos, es 3.05 Å. Ambos coinciden con lo reportado por otros autores (ver, por ejemplo, Tabla 2.5).



**Figura 2.7** PXRD de  $\text{Mg}_{0.73}\text{Al}_{0.27}(\text{OH})_2\text{Cl}_{0.19}(\text{CO}_3)_{0.04}\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Las indexaciones corresponden a una fase HDL típica, de celda hexagonal, grupo espacial  $R\bar{3}m$ .

#### 2.3.1.2-Caracterización por FTIR.

La Fig. 2.8 muestra el espectro infrarrojo (FTIR) del sólido. En la región de  $3500\text{ cm}^{-1}$  sólo puede verse una banda ancha, característica de grupos OH que interactúan por enlaces puente hidrógeno con las moléculas de agua que ocupan el espacio interlaminar.<sup>97</sup> Esta banda enmascara la señal aguda de OH geminal, centrada a  $3650\text{ cm}^{-1}$ , propia de la mayoría de los hidróxidos.<sup>98,99</sup> La banda a  $1630\text{ cm}^{-1}$  corresponde al *bending* del agua interlaminar. La banda que se observa a  $1370\text{--}1360\text{ cm}^{-1}$  debe ser atribuida a la vibración  $\nu_3$  de carbonato interlaminar.<sup>100,101</sup> Las bandas debidas a Me-O estructurales se observan alrededor de los  $600\text{ cm}^{-1}$ .

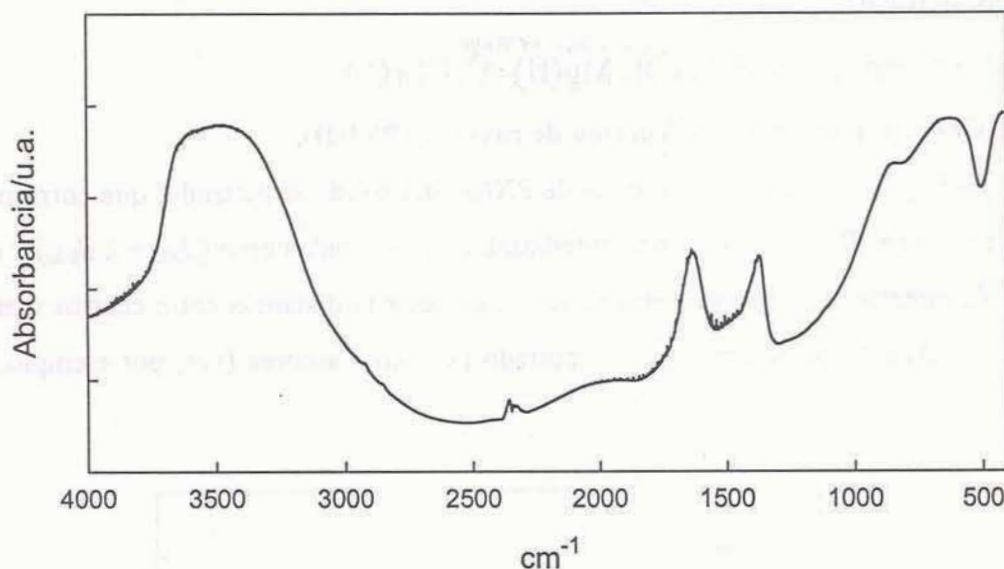


Figura 2.8 Espectro FTIR del  $\text{Mg}_{0.73}\text{Al}_{0.27}(\text{OH})_2\text{Cl}_{0.19}(\text{CO}_3)_{0.04} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . La señal comprendida entre 2300 y 2400  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a  $\text{CO}_2$  atmosférico.

La presencia de carbonato, por contaminación de las soluciones de síntesis con  $\text{CO}_2$  atmosférico, es usual.<sup>102</sup> Esto se debe a la alta afinidad que muestra el  $\text{CO}_3^{2-}$  por los HDLs. La fórmula del HDL  $\text{Mg(II)-Al(III)(Cl)}$  sintetizado por nosotros, obtenida por análisis elemental, es  $\text{Mg}_{0.73}\text{Al}_{0.27}(\text{OH})_2\text{Cl}_{0.19}(\text{CO}_3)_{0.04} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

El corrimiento de la banda de absorción asignada a la vibración  $\nu_3$  de  $\text{CO}_3^{2-}$  con respecto de su posición en la calcita (1410-1450  $\text{cm}^{-1}$ ), ha llamado la atención de varios autores. Este aspecto se discute en mayor profundidad en el Cap.4.

### 2.3.1.3-Imágenes de Microscopía Electrónica.

Dado el pequeño tamaño de las partículas del HDL sintetizado, las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) sólo muestran la textura rugosa propia de agregados. Esta limitación puede salvarse si se emplea microscopía electrónica de transmisión (TEM), donde las partículas de HDL deberían ser discernibles. En la Fig. 2.9 se presenta una imagen TEM de los agregados que forman las partículas de HDL, que muestra la típica morfología (plateletas hexagonales) de los cristales de HDL. A simple vista puede verse que la dispersión de tamaños es importante; una estimación muy aproximada del tamaño medio de las aristas de la plateletas da ca. 50 nm.



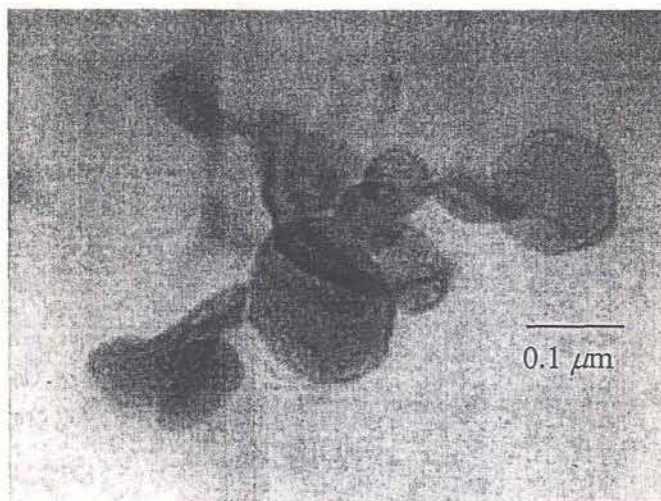
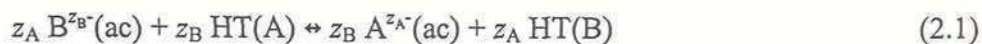


Figura 2.9 Imagen TEM de un agregado de partículas de  $\text{Mg}_{0.73}\text{Al}_{0.27}(\text{OH})_2\text{Cl}_{0.19}(\text{CO}_3)_{0.04}\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Notar la dispersión en el tamaño de las mismas.

### 2.3.2-Remoción de As(V), Cr(VI) y hexacianoferrato(III).

#### 2.3.2.1-Capacidad máxima de intercambio.

Las Figs. 2.10-2.12 muestran, respectivamente, las isotermas de intercambio de arseniato, cromato y hexacianoferrato(III) a pH 9.3. Siguiendo la nomenclatura de la Ec. 2.1,



éstas muestran la variación de  $N_B$ , el número de moles del anión  $\text{B}^{z_B-}$  por gramo de  $\text{Mg}_{0.73}\text{Al}_{0.27}(\text{OH})_2\text{Cl}_{0.19}(\text{CO}_3)_{0.04}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , en función de  $C_0/a$ ; donde  $C_0$  es concentración total del anión  $\text{B}^{z_B-}$ , y  $a$  es la cantidad de masa de hidrotalcita por unidad de volumen de solución. La recta inclinada de pendiente unitaria (línea llena) indica intercambio cuantitativo, mientras que la recta horizontal (línea rayada) representa la capacidad máxima de intercambio ( $\text{CMI}$ ) dividida por el número de equivalentes de carga del anión incorporado, considerando que solamente el cloruro se intercambia.

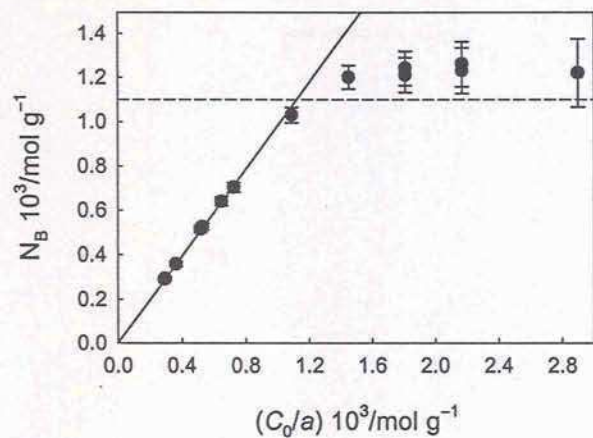


Figura 2.10 Isoterma de intercambio de  $\text{HAsO}_4^{2-}$  a pH 9.3;  $T = 298 \text{ K}$ ;  $a = 3.1 \text{ g dm}^{-3}$ .

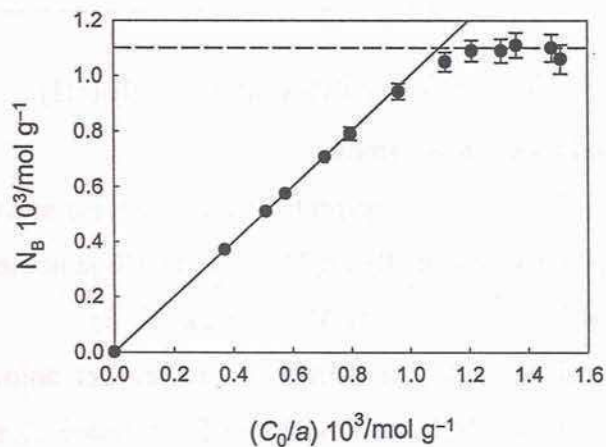


Figura 2.11 Isoterma de intercambio de  $\text{CrO}_4^{2-}$  a pH 9.3;  $T = 298 \text{ K}$ ;  $a = 0.8 \text{ g dm}^{-3}$ .

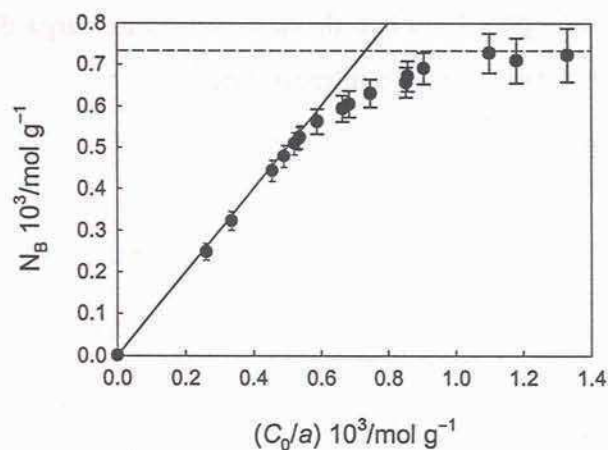


Figura 2.12 Isoterma de intercambio de  $\text{Fe(CN)}_6^{3-}$  a pH 9.3;  $T = 298 \text{ K}$ ;  $a = 0.8 \text{ g dm}^{-3}$ .



Los tres aniones estudiados presentan comportamientos comparables: la cantidad de anión removido aumenta linealmente con la concentración total (notar que en estos experimentos  $a$  se mantuvo constante) hasta alcanzar un valor de saturación. Las Figs. 2.10-2.12, indican que la remoción es prácticamente estequiométrica a bajas concentraciones. Los valores de  $N_B$  se apartan de estas líneas conforme se alcanza la saturación. Los valores de  $C_0/a$  a partir de los que esta desviación se hace evidente dependen del anión, y es menor en el caso de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ . Sin embargo, no debe suponerse un comportamiento distintivo, ya que la isoterma de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  es la que satura al valor más bajo de  $N_B$ . Los valores de  $N_{B,\text{Sat}}$  son  $0.71 \times 10^{-3}$ ,  $1.10 \times 10^{-3}$  y ca.  $1.37 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$  para hexacianoferrato(III), cromato y arseniato, respectivamente, siguiendo la tendencia esperada a partir de sus cargas.

Al valor de pH de los experimentos ( $\text{pH} = 9.3$ ), todo el Cr(VI) se encuentra como  $\text{CrO}_4^{2-}$  (ver Tabla 2.2), mientras que la especie predominante del As(V) es  $\text{HAsO}_4^{2-}$  (ver Tabla 2.1). En los casos del cromato y del hexacianoferrato(III), es evidente que la carga de los aniones no cambia, se encuentren éstos en el espacio interlamilar o en la solución. En caso del arseniato, sin embargo, dado que la energía libre de intercambio depende de la carga del anión (Ecs. 2.50 y 2.52), es lícito preguntarse cuál es el grado de protonación de la especie que ocupa el espacio interlamilar. En el análisis que sigue, sobre la base de las observaciones de Ookubo *et al.*<sup>2</sup> y de Legrouri *et al.*,<sup>103</sup> quienes indicaron que la incorporación de fosfato en hidrotalcita no modifica la acidez del  $\text{HPO}_4^{2-}$ , nosotros supondremos que la especie que se intercambia es  $\text{HAsO}_4^{2-}$ . Como se mostrará más adelante (Sec. 2.3.2.3), esta suposición es algo limitada; lo que, no obstante, no invalida nuestro análisis.

En la bibliografía se da por hecho que el anión  $\text{CO}_3^{2-}$  tiene una afinidad excepcional por el espacio interlamilar de los HDL, y se acepta que éste *no* es intercambiable, aún en medios neutros. Adoptando este preconcepto, vemos que la CMI de nuestro sólido,  $\text{Mg}_{0.73}\text{Al}_{0.27}(\text{OH})_2\text{Cl}_{0.19}(\text{CO}_3)_{0.04} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , es ahora  $2.20 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$ , y que los valores de  $N_{B,\text{Sat}}$  coinciden con los de  $\text{CMI}/z_B$ , con la única excepción de  $\text{HAsO}_4^{2-}$ .

Para corroborar que el  $\text{CO}_3^{2-}$  *no* se intercambia, los sólidos saturados con  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  fueron caracterizados mediante FTIR y PXRD. Las Figs. 2.13 y 2.14, respectivamente, comparan los espectros infrarrojos y los diagramas PXRD del HDL saturado con hexacianoferrato(III) con los del sólido original. La Fig. 2.13 muestra claramente que luego del intercambio aparecen las bandas correspondientes al estiramiento C-N del  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  incorporado (un doblete a  $2120\text{-}2116 \text{ cm}^{-1}$  y una banda a  $2045 \text{ cm}^{-1}$ ), pero que la

absorbancia de la banda debida a  $\text{CO}_3^{2-}$  interlaminar ( $1370\text{ cm}^{-1}$ ) permanece inalterada. En el mismo sentido, el diagrama PXRD del sólido saturado con  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  (Fig. 2.14A) muestra una nueva familia de reflexiones  $00l$  correspondientes a una distancia interbasal de  $10.9 \pm 0.1\text{ \AA}$ . Con menor intensidad, persiste la familia de reflexiones propias del HDL  $\text{Mg-Al}(\text{CO}_3)$ . Esto último, no sólo demuestra que el carbonato *no* es intercambiable, sino que además indica que en los sólidos intercambiados, y tal vez en el original, el carbonato se encuentra formando parte de una fase segregada; esto es, que el sólido intercambiado es una mezcla de 0.7 moles de  $\text{Mg}_{0.73}\text{Al}_{0.27}(\text{OH})_2(\text{Fe}(\text{CN})_6)_{0.09}$  y de 0.3 moles de  $\text{Mg}_{0.73}\text{Al}_{0.27}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.135}$ .

Los resultados de las Figs. 2.12 y 2.13 se corresponden muy bien con la información estructural<sup>24-26</sup> y espectroscópica<sup>27,28</sup> presentada previamente para distintos  $\text{HT}(\text{Fe}(\text{CN})_6)_{1/3}$ .

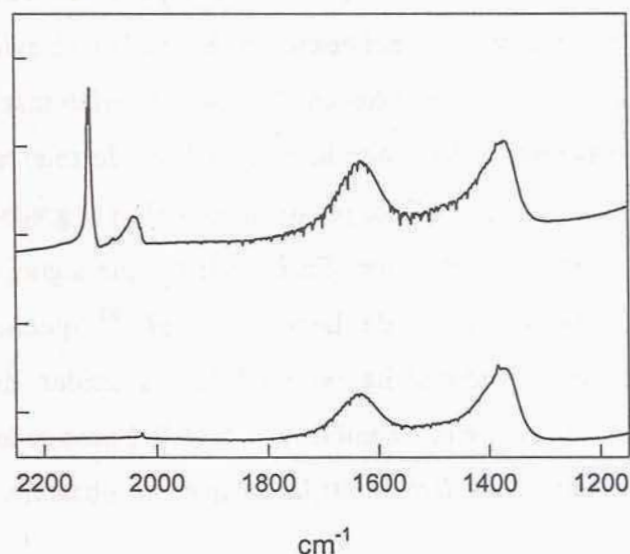


Figura 2.13 Espectro FTIR del HDL original (inferior) y el HDL saturado con  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  (superior); sólo se muestra la zona donde se observan las bandas correspondientes al estiramiento C-N ( $2000\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$ ) y al modo  $\nu_3$  del carbonato interlaminar ( $1370\text{ cm}^{-1}$ ).



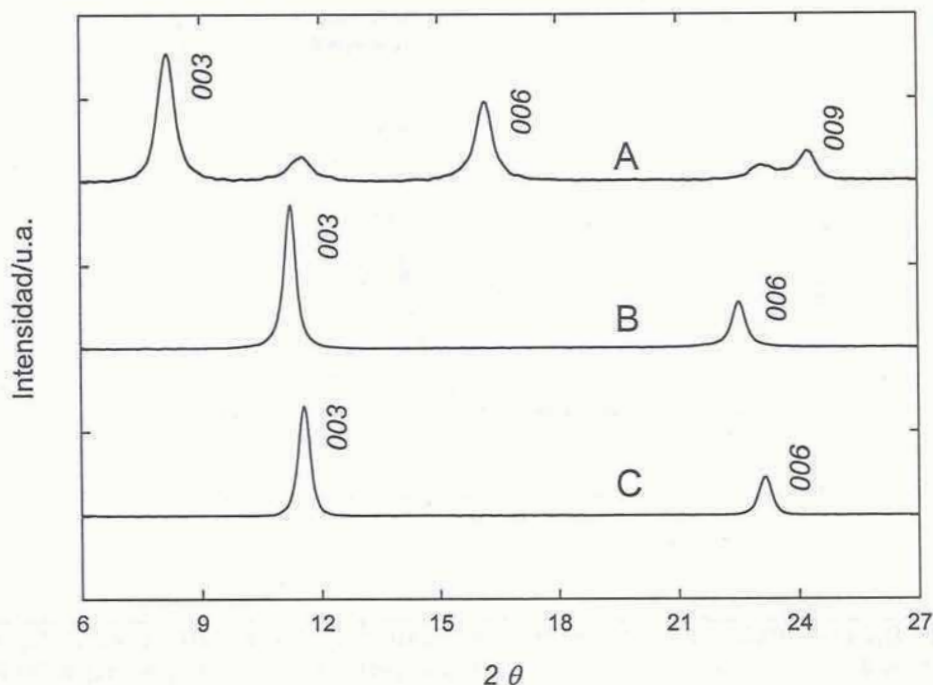
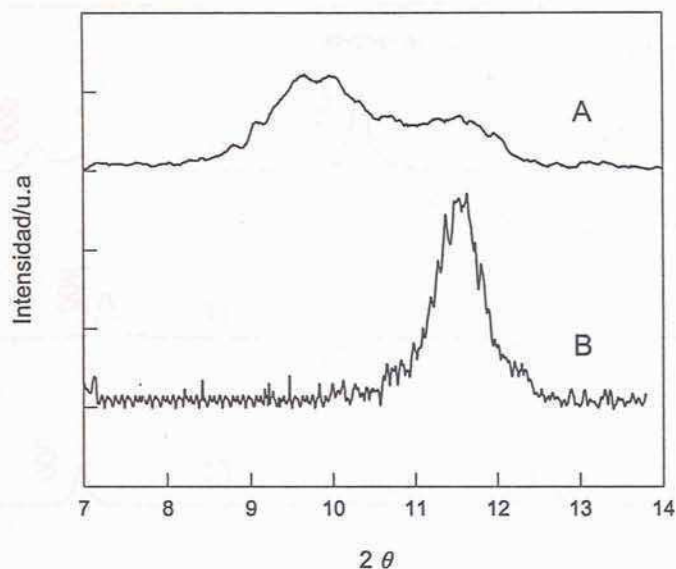


Figura 2.14 Diagrama PXRD del HDL saturado con hexacianoferrato(III) (A), del HDL original (B); sólo se muestra la zona de las reflexiones 00l. Como referencia, se incluye el diagrama PXRD del HDL saturado con carbonato (C). Notar que en el diagrama A persiste una señal propia del HDL de carbonato.

La distancia interlaminar medida es típica de un arreglo en el cual los aniones adoptan una posición inclinada respecto al plano brucítico; en el caso de HDLs intercalados con  $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$  se determinó que el plano central que contiene al metal y a cuatro ligandos, forma un ángulo de  $35.4^\circ$  con respecto a las láminas.<sup>104</sup>

Los resultados para los HDL saturados con  $\text{CrO}_4^{2-}$  y  $\text{HAsO}_4^{2-}$  denotan el mismo comportamiento, pero son menos concluyentes que los presentados en las Figs. 2.13 y 2.14. Por un lado, las bandas de absorción IR de estos aniones se solapan con las de  $\text{CO}_3^{2-}$ ,<sup>105</sup> y por el otro sus tamaños no son lo suficientemente distintos como para distinguir con la misma claridad los picos debidos a las correspondientes reflexiones 003 (ver Fig. 2.15); el valor de  $d_{003}$  de  $\text{Mg}_{0.73}\text{Al}_{0.27}(\text{OH})_2(\text{HAsO}_4)_{0.135} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , que resulta de la Fig. 2.15, concuerda con los publicados para HDLs saturados con oxoaniones similares.<sup>41,106,107</sup>



**Figura 2.15** Diagrama PXRD del HDL saturado con  $\text{HAsO}_4^{2-}$  (A), y del HDL original (B); sólo se muestra la zona de las reflexiones 00l. Notar que en el diagrama A persiste una señal propia del HDL de carbonato.

Termodinámicamente, sin embargo, no existe motivo alguno para que el anión  $\text{CO}_3^{2-}$  *no* sea intercambiable. No obstante, nuestros resultados, concordando con la evidencia experimental disponible en la literatura, indican que el  $\text{CO}_3^{2-}$  no es desplazado del espacio interlaminar por ninguno de los tres aniones aquí investigados, al menos dentro de las condiciones experimentales exploradas. Indudablemente, el intercambio de este anión debe estar cinéticamente impedido; la configuración que adopta el  $\text{CO}_3^{2-}$ ,<sup>108</sup> que se traduce en un espaciado interbasal pequeño ( $7.66 \pm 0.02 \text{ \AA}$ ), debe retardar la inclusión de aniones que ocupan un mayor volumen.

La forma de las isothermas presentadas para  $\text{CrO}_4^{2-}$  (Fig. 2.11) y  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  (Fig. 2.12) y el análisis anterior indican claramente que el mecanismo que determina la remoción de estos aniones por  $\text{Mg}_{0.73}\text{Al}_{0.27}(\text{OH})_2\text{Cl}_{0.19}(\text{CO}_3)_{0.04}\cdot\text{H}_2\text{O}$  es intercambio aniónico por cloruros. Este mecanismo, sin embargo, no alcanza para dar cuenta de la remoción de  $\text{HAsO}_4^-$ , donde  $N_{\text{B,Sat}}$  supera el valor de  $\text{CMI}/2$ . La suposición que el  $\text{HAsO}_4^-$  se protona parcialmente en el espacio interlaminar para satisfacer el valor de  $\text{CMI}$ , debe ser descartada de plano; no sólo la concentración de  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  es despreciable a pH 9.3, sino que además esta suposición se contrapone con lo predicho por las Ecs. 2.50 y 2.52. La remoción de arseniato debe, además, involucrar la quimisorción en sitios de borde. En línea con esta explicación, microanálisis semicuantitativos realizados mediante EDS muestran que el contenido de As(V) de los sólidos de la isoterma (correspondientes a  $N_{\text{B}} > \text{CMI}/2$ ) aumenta



con  $C_0/a$  sin que se detecte, en ningún caso, la señal de  $\text{Cl}^-$ . La quimisorción de  $\text{As(V)}$  sobre los sitios de borde se discute en la Sec.2.3.4.

### 2.3.2.2-Reversibilidad del intercambio.

De acuerdo con la Ec. 2.1,  $N_B$  debe ser sensible a los cambios de concentración de  $\text{Cl}^-$ . En los experimentos descritos en la Sección anterior la concentración total de cloruros estuvo determinada por la cantidad de hidrotalcita en el sistema. En este caso las isothermas muestran que la concentración de  $\text{Cl}^-$  en solución tiene poca influencia sobre  $N_B$ , en particular en la región donde la saturación es relativamente lejana. Para evaluar el efecto de  $[\text{Cl}^-]$  sobre la remoción de  $\text{HAsO}_4^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  y  $\text{Fe(CN)}_6^{3-}$  se realizó una serie de experimentos en los que se mantuvo fija la concentración de estos aniones y se hicieron agregados crecientes de  $\text{KCl}$ . Los resultados se presentan en la Fig. 2.16.

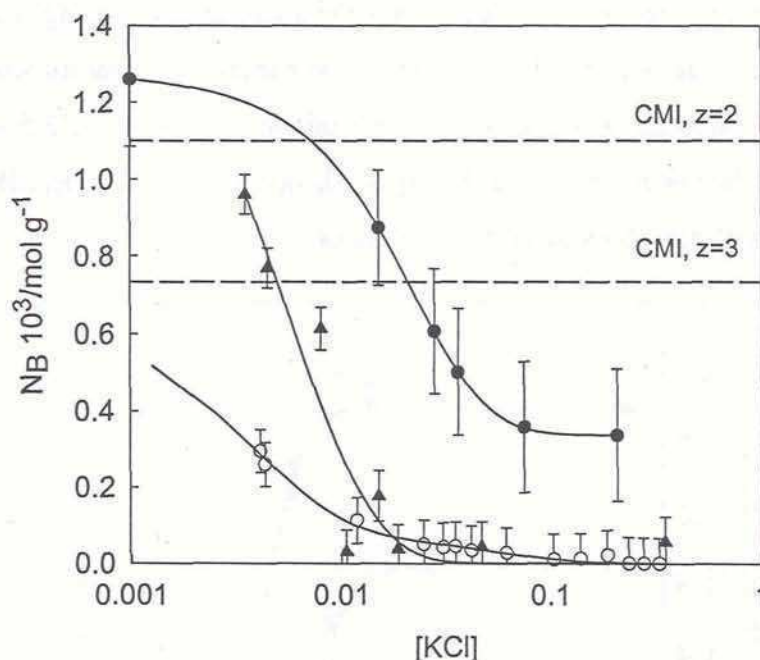


Figura 2.16 Efecto competitivo del anión cloruro en la remoción de (●)  $\text{HAsO}_4^{2-}$ ;  $C_0 = 5.7 \times 10^{-3} \text{ M}$ ;  $a = 2.73 \text{ g dm}^{-3}$ ; (▲)  $\text{CrO}_4^{2-}$ ;  $C_0 = 1.2 \times 10^{-3} \text{ M}$ ;  $a = 0.81 \text{ g dm}^{-3}$ ; y (○)  $\text{Fe(CN)}_6^{3-}$ ;  $C_0 = 7.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ ;  $a = 0.78 \text{ g dm}^{-3}$ . En todos los casos: pH 9.30;  $T = 298 \text{ K}$ .

Como era esperable, en todos los casos el valor de  $N_B$  disminuye conforme aumenta  $[\text{KCl}]$ . La magnitud del efecto de la concentración de cloruro, sin embargo, depende del caso en cuestión; el efecto es más marcado en el caso de  $\text{Fe(CN)}_6^{3-}$ , y menor para el  $\text{HAsO}_4^{2-}$ . Esta tendencia, en principio, es una consecuencia de las distintas estequiometrías de intercambio. El efecto más notable que muestra la Fig. 2.16, sin embargo, es que la cantidad removida de  $\text{CrO}_4^{2-}$  y de  $\text{Fe(CN)}_6^{3-}$  se hace nula cuando  $[\text{KCl}]$  es mayor que ca.

0.02 M, mientras la cantidad de  $\text{HAsO}_4^{2-}$  removido sólo alcanza un valor mínimo, en el que se mantiene constante. Si se tiene en cuenta que el anión cloruro sólo forma complejos superficiales de esfera externa, y por lo tanto no puede competir con el  $\text{HAsO}_4^{2-}$  en una reacción de quimisorción, estos resultados sustentan nuestra hipótesis anterior. Indudablemente, la participación de los sitios de borde debe ser la responsable de que la remoción de arseniato supere la capacidad máxima de intercambio.

### 2.3.2.3-Efecto de pH.

La influencia de pH sobre el intercambio de  $\text{CrO}_4^{2-}$  y  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  y de  $\text{H}_2\text{AsO}_4^{(3-i)-}$  se presenta en las Figs. 2.17 y 2.18, respectivamente. El intervalo de pH investigado varía entre 9.3 y 13.3. El límite inferior corresponde al valor de pH determinado por la solubilidad de la hidrotalcita en agua (viz., el pH natural de nuestras suspensiones). A valores de pH menores, la disolución incongruente de la hidrotalcita (lixiviación de Mg) es importante, y altera la composición de la fase sólida, lo que a su vez impide realizar un análisis sólido de los procesos que controlan la remoción de estos aniones. En la Sec. 2.3.5 se analiza y se discute en detalle la disolución ácida de  $\text{Mg}_{0.73}\text{Al}_{0.27}(\text{OH})_2\text{Cl}_{0.19}(\text{CO}_3)_{0.04}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ; debe aquí anticiparse que los efectos del arseniato son notables.

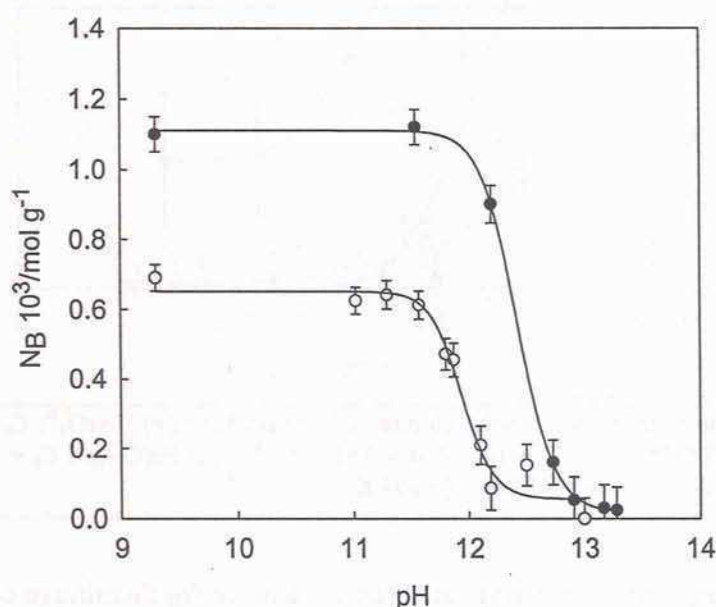
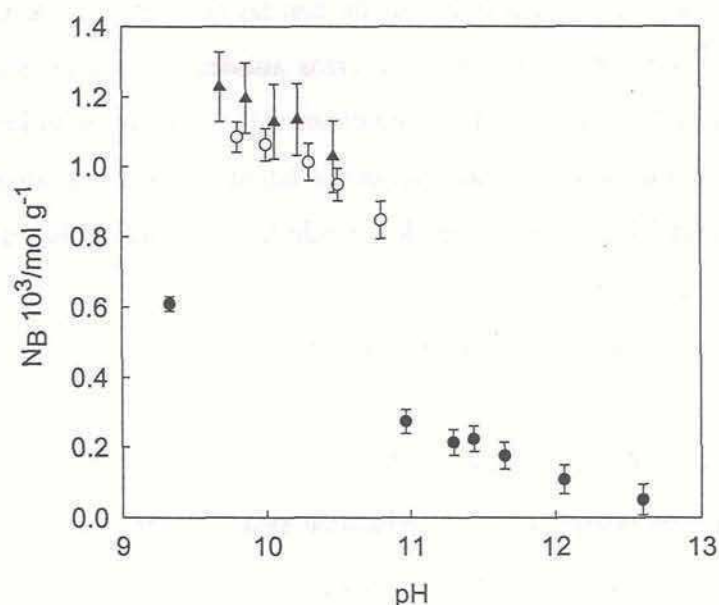


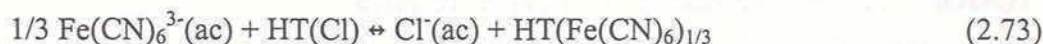
Figura 2.17 Influencia de pH en la remoción de ( $\bullet$ )  $\text{CrO}_4^{2-}$ ;  $C_0 = 3.7 \times 10^{-3}$  M;  $a = 2.51$  g  $\text{dm}^{-3}$ ; y de ( $\circ$ )  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ;  $C_0 = 7.5 \times 10^{-4}$  M;  $a = 0.81$  g  $\text{dm}^{-3}$ ;  $T = 298$  K.



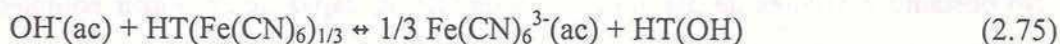
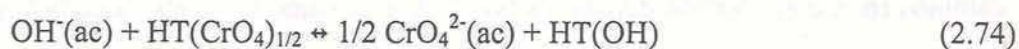


**Figura 2.18** Influencia de pH en la remoción de  $\text{H}_2\text{AsO}_4^{(3-)-}$  (▲)  $C_0 = 6.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ ;  $a = 2.80 \text{ g dm}^{-3}$ ; (○)  $C_0 = 3.7 \times 10^{-3} \text{ M}$ ;  $a = 2.70 \text{ g dm}^{-3}$ ; (●)  $C_0 = 5.4 \times 10^{-4} \text{ M}$ ;  $a = 0.83 \text{ g dm}^{-3}$ ;  $T = 298 \text{ K}$ .

La Fig. 2.17 muestra que los comportamientos de  $\text{CrO}_4^{2-}$  y  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  son esencialmente idénticos. Por debajo de pH, digamos 11.5, donde la concentración de  $\text{OH}^-$  es despreciable frente a  $[\text{Cl}^-]$ , y por lo tanto no afecta el estado de los equilibrios



los valores de  $N_B$  permanecen constantes. Por encima de este valor, la cantidad de aniones removidos disminuye rápidamente, para hacerse nula a  $\text{pH} \sim 13$ , como consecuencia de los intercambios



El valor de pH en el que  $N_B$  decae abruptamente depende del anión. En principio, este valor debe reflejar las distintas estequiometrías de intercambio, aunque también está vinculado a las diferentes condiciones experimentales; cuanto más grande es  $a$  mayor es la concentración de cloruros en la solución.

La influencia de pH sobre la remoción de arseniato (Fig. 2.18) es notablemente diferente a los casos anteriores. En este caso la cantidad de  $\text{As(V)}$  removida disminuye en todo el intervalo estudiado, independientemente de los diferentes valores de  $C_0/a$ ; nótese que las tres curvas parecen converger a  $\text{pH} \sim 12$ . Teniendo en cuenta los resultados presentados en el párrafo anterior y la especiación de  $\text{As(V)}$  en solución (Fig. 2.1), este comportamiento sugiere una relativamente elevada afinidad de la especie  $\text{AsO}_4^{3-}$  por el

espacio interlaminar del HDL, en contraposición con las conclusiones de Ookubo *et al.*<sup>2</sup> y de Legrouri *et al.*,<sup>103</sup> debe hacerse notar que estos autores exploraron una región de pH donde la disolución de hidrotalcita diluye cualquier análisis. El razonamiento que sigue es aplicable sólo a los resultados que corresponden a las mayores  $C_0/a$ , donde el sólido está saturado en arseniato (cf. Fig. 2.10). Dejando de lado la contribución de los sitios de borde, en estas condiciones se cumple que:

$$CMI = 2 N_{\text{HAsO}_4^{2-}} + 3 N_{\text{AsO}_4^{3-}} \quad (2.76)$$

y como

$$N_{\text{As(V)}} = N_{\text{HAsO}_4^{2-}} + N_{\text{AsO}_4^{3-}} \quad (2.77)$$

la variación de  $N_{\text{As(V)}}$  con la especiación interlaminar está dada por

$$N_{\text{As(V)}} = \frac{1}{2} CMI - \frac{1}{2} N_{\text{AsO}_4^{3-}} \quad (2.78)$$

Esta ecuación muestra que, en la saturación, la cantidad de arseniato removida por el sólido disminuye conforme el  $\text{HAsO}_4^{2-}$  interlaminar es reemplazado por  $\text{AsO}_4^{3-}$ ; obviamente, mientras el HDL esté saturado en arseniato el número de moles retenidos variará entre  $CMI/2 \geq N_{\text{As(V)}} \geq CMI/3$ .

El análisis anterior, que da cuenta de la tendencia observada, es sólo válido en el intervalo de pH donde el  $\text{OH}^-$  no compite por el espacio interlaminar con las especies  $\text{H}_i\text{AsO}_4^{(3-i)-}$ . A mayores valores de pH, el intercambio



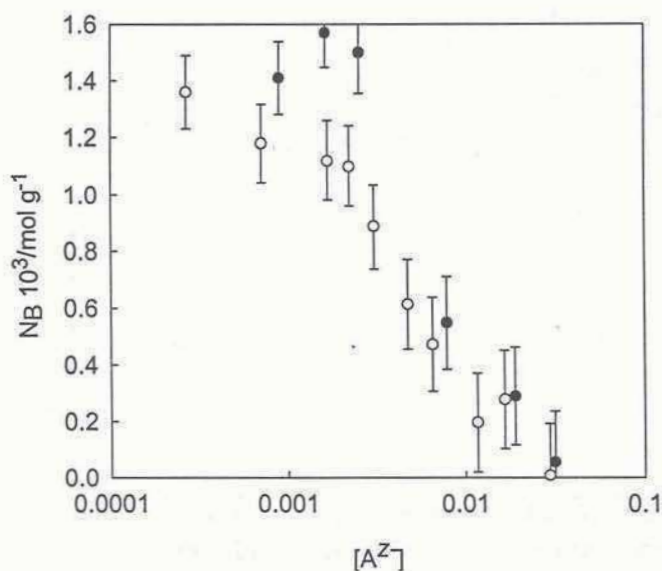
comienza a ser importante, y los valores de  $N_{\text{As(V)}}$  decaen hasta hacerse nulos. Debe destacarse que en el intervalo  $9.3 \leq \text{pH} \leq 11$  la tendencia observada no está afectada por cambios en la contribución debida a sitios de borde, como se mostrará en la Sección 2.3.3.2. No obstante, a valores de pH altos, el anión  $\text{OH}^-$  es capaz de desplazar completamente al arseniato (Ec. 2.53), a diferencia de lo que ocurría en exceso de cloruro.

#### 2.3.2.4-Efecto de sulfato y carbonato.

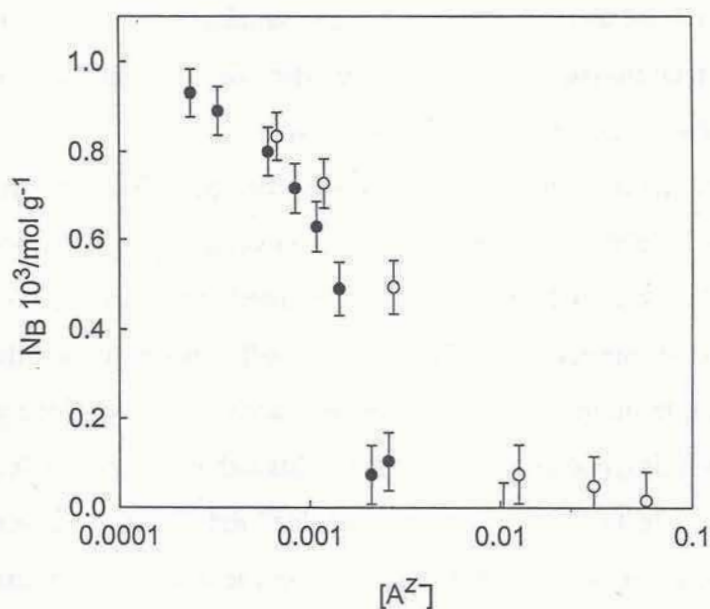
Los aniones sulfato y carbonato son componentes habituales de las aguas naturales, y su presencia debe afectar la remoción de aniones ecotóxicos por hidrotalcita. Las Figs. 2.19-2.21, que comparan el efecto del agregado de  $\text{NaHCO}_3$  y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sobre la remoción de  $\text{HAsO}_4^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  y  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ , respectivamente, muestran que tanto el  $\text{CO}_3^{2-}$  como el  $\text{SO}_4^{2-}$  compiten eficientemente por el espacio interlaminar del HDL, y, que dependiendo de su concentración, éstos pueden inhibir completamente la incorporación de



hexacianoferrato(III), cromato y arseniato en la hidrotalcita. En este último caso, los aniones  $\text{CO}_3^{2-}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  suprimen, incluso, la contribución de debida a sitios de borde.



**Figura 2.19** Influencia de carbonato (o) y sulfato (●) en la remoción de  $\text{HAsO}_4^{2-}$  a pH 9.3;  $T = 298$  K. Condiciones experimentales:  $C_0 = 7.4 \times 10^{-3}$  M;  $a = 2.83$  g dm<sup>-3</sup>;  $C_0 = 7.5 \times 10^{-3}$  M;  $a = 2.66$  g dm<sup>-3</sup>, respectivamente.



**Figura 2.20** Influencia de carbonato (●) y sulfato (o) en la remoción de  $\text{CrO}_4^{2-}$  a pH 9.3;  $T = 298$  K. Condiciones experimentales:  $C_0 = 3.7 \times 10^{-3}$  M;  $a = 2.50$  g dm<sup>-3</sup>;  $C_0 = 3.6 \times 10^{-3}$  M;  $a = 2.40$  g dm<sup>-3</sup>, respectivamente.

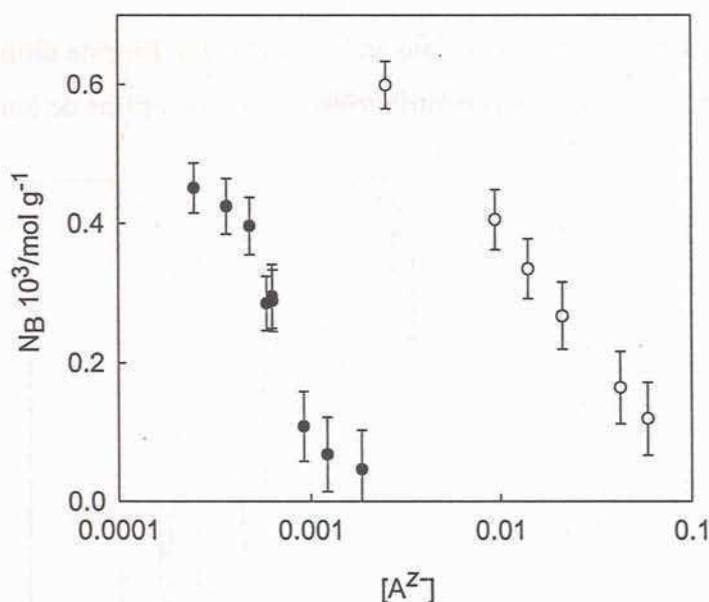


Figura 2.21 Influencia de carbonato (●) y sulfato (○) en la remoción de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  a pH 9.3;  $T = 298$  K. Condiciones experimentales:  $C_0 = 6.6 \times 10^{-4}$  M;  $a = 0.82$  g dm<sup>-3</sup>.

Si bien los efectos de carbonato y sulfato no son directamente comparables (excepto en el caso de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ), ya que en el caso de los sistemas multicomponentes los valores de  $N_B$  son muy sensibles a las condiciones experimentales, especialmente a  $C_0$ ,<sup>††</sup> los resultados presentados en las Figs. 2.19-2.21 muestran que la afinidad del carbonato por el espacio interlaminar es mucho mayor que la del sulfato. Más aún si se tiene en cuenta que la especie de carbonato predominante en la solución es  $\text{HCO}_3^-$ .

La extraordinaria afinidad de carbonato por los HDLs está relacionada con su particular geometría plana. Dentro del espacio interlaminar el carbonato mantiene su simetría  $C_{2v}$ ,<sup>100,101</sup> lo que indica que la especie interlaminar es  $\text{CO}_3^{2-}$  y no  $\text{HCO}_3^-$ , y se dispone paralelo a las láminas del HDL.<sup>108</sup> Esta configuración, impedida para un anión de simetría tetraédrica, le permite maximizar las interacciones anión-placa y formar un mayor número de enlaces hidrógeno con los protones de los oxhidrilos geminales.

Los motivos de la “exaltación de la acidez” del  $\text{HCO}_3^-$  interlaminar también son fáciles de ver si se los relaciona con los cambios estructurales que muestran los HDL Mg-Al( $\text{NO}_3$ ).<sup>109</sup> En estos HDLs el nitrato puede adoptar dos configuraciones, dependiendo del valor de  $x$ : una paralela a las placas, y otra perpendicular. De esta manera se minimizan las interacciones anión-anión cuando la densidad de aniones en el espacio interlaminar es alta

<sup>††</sup> Nótese que cuanto mayor es  $C_0$ , menor es el efecto de, digamos,  $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$  sobre  $N_B$ , independientemente de la similitud de los valores de  $C_0/a$ .



(valores de  $x$  próximos a 0.33). En el caso de  $\text{HCO}_3^-$ , esta transición no debería ocurrir (de hecho no ocurre), ya que al desprotonarse la densidad de aniones se reduce a la mitad.

Este simple análisis sugiere además que la exaltación de la acidez de  $\text{HAsO}_4^{2-}$  y  $\text{HPO}_4^{2-}$  debe ser modesta, ya que su desprotonación no produce cambios notables de configuración.

### 2.3.3-Constantes de intercambio.

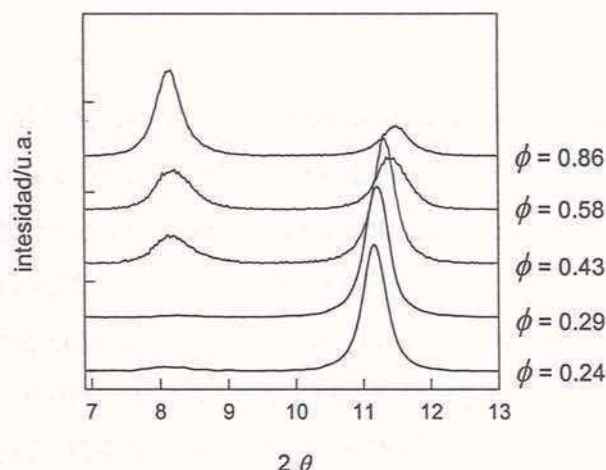
#### 2.3.3.1-Variación del espaciado interbasal durante el intercambio.

La descripción de las reacciones de intercambio aniónico a través de cualquiera de los formalismos presentados en la Sección 2.1.3 requiere que el sólido en equilibrio con la fase acuosa se comporte como una solución sólida. Esto implica que la composición de cada uno de los varios espacios interlaminares que componen las partículas de hidrotalcita debe ser igual a la composición global del intercambiador a lo largo de todo el intercambio. De lo contrario, la fase sólida debería describirse como un HDL interestratificado, o bien como una mezcla de fases segregadas.

Estructuralmente, si el intercambiador se comporta como una solución sólida, se pueden visualizar dos escenarios posibles. En el primero, si la ley de Vegard<sup>110</sup> fuese aplicable, el espaciado interbasal de la hidrotalcita parcialmente intercambiada debería variar monótonamente con el grado de intercambio, desde el valor de  $d_{003}$  que corresponde a HT(Cl) hasta el que corresponde a, digamos,  $\text{HT}(\text{Fe}(\text{CN})_6)_{1/3}$ . En el segundo, si el anión  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ , mucho más voluminoso que  $\text{Cl}^-$ , se comportase como un “pilar”, el espaciado interbasal del sólido parcialmente intercambiado debería alcanzar el valor de  $d_{003}$  correspondiente a  $\text{HT}(\text{Fe}(\text{CN})_6)_{1/3}$ , con relativa rapidez, siguiendo una ley del tipo aumento exponencial con  $x_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}}$  ó  $\phi_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}}$ . Sin embargo, los diagramas PXRD de hidrotalcita parcialmente intercambiada con  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  (Fig. 2.22) no se corresponden con ninguno de estos escenarios.<sup>††</sup> Una vez que aparece la señal asociada al espaciado interbasal de  $\text{HT}(\text{Fe}(\text{CN})_6)_{1/3}$ , éste no se modifica. De la misma manera, la distancia  $d_{003}$  de HT(Cl), 7.87

<sup>††</sup> La ausencia de la señal  $2\theta = 8.2^\circ$  por debajo de  $\phi_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}} \approx 0.30$  indica que los espacios interlaminares expandidos por  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  se encuentran aislados, sin la periodicidad suficiente como para difractar. A medida que  $\phi_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}}$  aumenta, la probabilidad que los espacios ocupados por  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  sean vecinos aumenta y el ancho de pico disminuye. En ningún caso se observan signos de interestratificación.

Å, permanece prácticamente constante hasta que la señal desaparece.<sup>§§</sup> Estos resultados, que son consistentes con las observaciones realizadas por Ookubo *et al.*<sup>44</sup> para el sistema  $\text{HT}(\text{Cl})_{1-x}(\text{H}_2\text{PO}_4)_x$ , sugieren que los componentes de nuestro sistema, i.e.,  $\text{HT}(\text{Cl})$  y  $\text{HT}(\text{Fe}(\text{CN})_6)_{1/3}$ , difractan como fases segregadas a lo largo de casi toda la reacción de intercambio.



**Figura 2.22** Diagramas PXRD de hidrotalcitas Mg-Al(Cl) parcialmente intercambiadas con  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  a pH 9.3;  $T = 298$  K. La figura muestra la región correspondiente a las reflexiones 003 del HDL.

Los diagramas PXRD de las hidrotalcitas  $\text{HT}(\text{Cl})_{1-x}(\text{HAsO}_4)_x$  y  $\text{HT}(\text{Cl})_{1-x}(\text{CrO}_4)_x$  sugieren la misma tendencia, aunque en estos casos la separación de las reflexiones 003 es mucho menos evidente que la observada en la Fig. 2.22, como consecuencia de la menor diferencia de radios y de la permanencia de la reflexión  $d_{003}$  de  $\text{HT}(\text{CO}_3)_{1/2}$  (ver Fig. 2.15).

Hasta qué punto los resultados aquí presentados invalidan las convenciones de Vanselow o Gapon, es una pregunta de respuesta incierta. Por un lado, estos resultados son una prueba de la segregación de  $\text{HT}(\text{Cl})_{1-x}(\text{Fe}(\text{CN})_6)_{x/3}$  y  $\text{HT}(\text{Cl})_{1-x''}(\text{Fe}(\text{CN})_6)_{x''/3}$ , una fase rica en  $\text{Cl}^-$ , la otra rica en  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ . Pero son la única información experimental en ese sentido. De hecho, ninguna de las isotermas de intercambio presentadas en la Sección anterior muestran indicios de segregación. Estos resultados, en esencia contradictorios, ilustran la complejidad del intercambio aniónico en HDLs, un proceso que, en principio, cualquiera juzgaría como trivial. Ante la mayor abundancia de información que sugiere que el intercambiador se comporta como una solución sólida, nosotros aceptaremos la validez de los formalismos presentados en la Sección 2.1.3 para describir los intercambios estudiados.

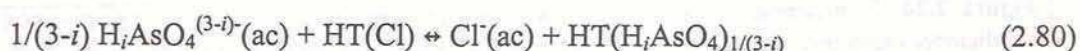
<sup>§§</sup> Nótese que la señal a  $11 \leq 2\theta \leq 12$  está compuesta por el solapamiento de las reflexiones debidas a  $\text{HT}(\text{Cl})$  y  $\text{HT}(\text{CO}_3)_{1/2}$ , y que éste último anión no se intercambia (ver Figs. 2.14 y 2.15).



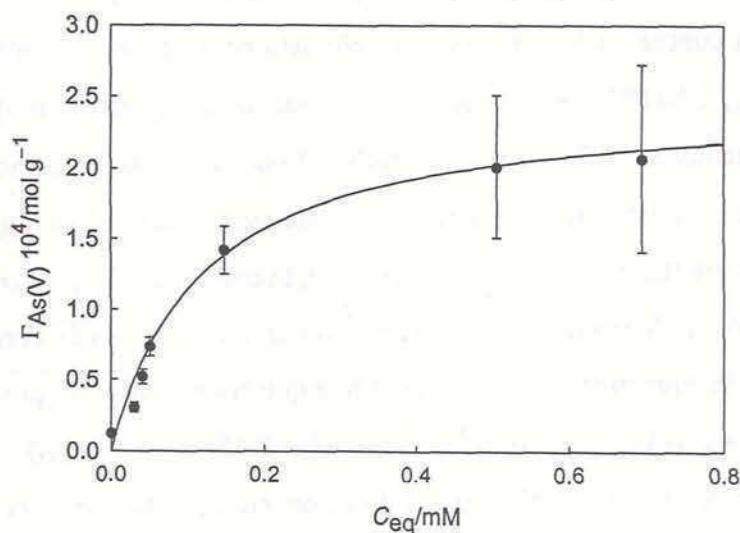
### 2.3.3.2-Corrección por adsorción en bordes.

Las isotermas aquí presentadas muestran que la sorción de  $\text{CrO}_4^{2-}$  y  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  en hidrotalcita es un proceso de intercambio iónico, y permiten calcular las constantes de los equilibrios estudiados. En el caso de  $\text{HAsO}_4^{2-}$ , sin embargo, existe una contribución importante de adsorción en sitios de borde (Figs. 2.10 y 2.16), por lo que los valores de  $N_{\text{As(V)}}$  deben ser corregidos antes de determinar las constantes de los intercambios que involucran al arseniato.

La Fig. 2.16 sugiere la forma más directa de evaluar esta corrección: la determinación de isotermas de adsorción a altas concentraciones de cloruro, donde el equilibrio



está totalmente desplazado hacia la izquierda; debe recordarse que el anión cloruro, que sólo forma complejos superficiales de esfera externa, no compite con el  $\text{HAsO}_4^{2-}$  por los sitios de borde. Las Figs. 2.23 y 2.24 presentan las isotermas de adsorción de arseniato en sitios de borde en función de la concentración de equilibrio y de pH, respectivamente.



**Figura 2.23** Isoterma de adsorción de  $\text{HAsO}_4^{2-}$  a pH 9.3;  $[\text{KCl}] = 0.3 \text{ M}$ ;  $T = 298 \text{ K}$ . La línea corresponde a la Ec. 2.81

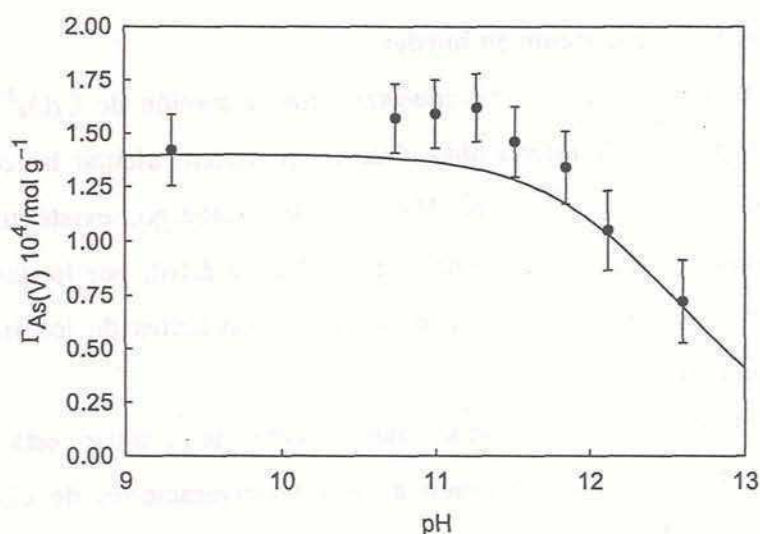


Figura 2.24 Dependencia de la adsorción de  $\text{H}_2\text{AsO}_4^{(3-)-}$  con pH;  $[\text{KCl}] = 0.3 \text{ M}$ ;  $T = 298 \text{ K}$ . Otras condiciones experimentales:  $C_0 = 2.7 \times 10^{-4} \text{ M}$ ;  $a = 0.80 \text{ g dm}^{-3}$ . La línea corresponde a la Ec. 2.82

La isoterma de adsorción a pH 9.3 (Fig. 2.23) es una típica isoterma de Langmuir, que puede describirse por

$$\Gamma_{\text{As(V)}}/\text{mol g}^{-1} = 2.5 \times 10^{-4} \times 8.4 \times 10^3 C_{\text{As(V)}} / (1 + 8.4 \times 10^3 C_{\text{As(V)}}) \quad (2.81)$$

donde  $C_{\text{As(V)}}$  es la concentración analítica de arseniato en equilibrio, en moles por litro. El valor de  $\Gamma_{\text{As(V),max}}$ ,  $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ , el número total de sitios, que sale del ajuste de los resultados presentados en la Fig. 2.23 es similar al que puede ser estimado a partir de la longitud media de las aristas de las plateletas hexagonales,  $1.42 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ ; considerando las limitaciones implícitas en esta última estimación, la concordancia es excelente.

La forma de la dependencia de la adsorción en sitios de borde con pH (Fig. 2.24) puede describirse, aunque menos satisfactoriamente que el caso anterior, por

$$\Gamma_{\text{As(V)}}/\text{mol g}^{-1} = 2.5 \times 10^{-4} \times 8.55 \times 10^3 \alpha_2 C_{\text{As(V)}} / (1 + 8.55 \times 10^3 \alpha_2 C_{\text{As(V)}}) \quad (2.82)$$

donde  $\alpha_2$  es la fracción de  $\text{HAsO}_4^{2-}$  en la solución en equilibrio con el HDL; para las condiciones experimentales de las Figs. 2.23 y 2.24,  $\alpha_2$  está dado por

$$\alpha_2 = 1 / (1 + 1.09 \times 10^{-12} / [\text{H}^+]) \quad (2.83)$$

donde  $1.09 \times 10^{-12} \text{ M}$  es el valor de  $K_{a3}$  corregido por fuerza iónica según la ecuación de Davis.<sup>111</sup>

Así, resolviendo los balances de masa del sistema, la Ec. 2.82 permite distinguir entre las distintas contribuciones a los valores experimentales de  $N_{\text{As(V)}}$ ; i.e.,

$$^*N_{\text{As(V)}} = N_{\text{As(V)}} - \Gamma_{\text{As(V)}} \quad (2.84)$$

donde  $^*N_{\text{As(V)}}$  es el número de moles de arseniato removidos por el HDL por *intercambio iónico*. La Fig. 2.25 presenta la isoterma corregida del intercambio  $\text{HAsO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$  en



hidrotalcita. Como puede apreciarse, los valores de  $^*N_{As(V)}$  se aproximan al valor  $CMI/2$  (línea rayada) a medida que  $C_{As(V),0}/a$  crece; la concordancia entre  $^*N_{As(V),Sat}$  y  $CMI/2$  es muy buena, pese al error intrínseco de nuestras medidas.

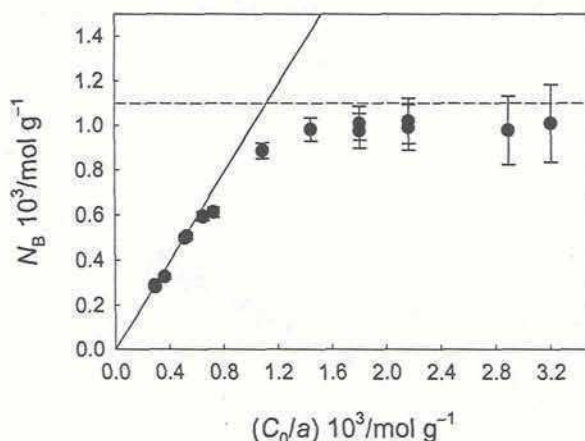
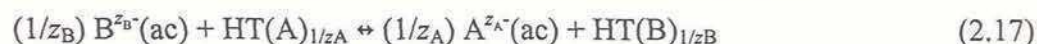


Figura 2.25 Isoterma de intercambio de  $HAsO_4^{2-}$  en hidrotalcita; pH 9.3;  $T = 298 \text{ K}$ ;  $a = 3.1 \text{ g dm}^{-3}$ .

Este tipo de corrección sólo puede hacerse en los casos en que la contribución debida a la adsorción en sitios de borde es claramente separable. De hecho, la aplicabilidad de la Ec. 2.82 en la región de  $\text{pH} > 11$  es más que limitada, ya que nuestras medidas, desafortunadamente, no nos permiten calcular  $N_{OH}$ . Lo mismo ocurre en los casos de sulfato y carbonato, donde además de no disponer de valores de  $N_B$ , tampoco disponemos de  $\Gamma_B$ .

### 2.3.3.3-Determinación de las constantes de intercambio.

En lo que sigue, para describir los intercambios aniónicos en hidrotalcita, adoptaremos la convención de Gapon, donde el equilibrio es descrito por



con

$$K_G^{B/A} = \frac{\varnothing_B a_A^{1/z_A}}{\varnothing_A a_B^{1/z_B}} \quad (2.24')$$

Esta convención no sólo es más simple la de Vanselow, sino que además describe mejor nuestros resultados. Ambas convenciones son termodinámicamente válidas, y su elección depende de cuán bien describan el comportamiento de los sistemas.

En el caso de los intercambios



el cálculo de  $Q_G^{B/Cl^-}$  es directo; sólo basta resolver los balances de masa de la solución y del espacio interlaminar.\*\*\* Este último lleva a

$$\phi_B = z_B N_B / CMI \quad (2.85)$$

Las Figs. 2.26-2.28 muestran los gráficos de Kielland para los intercambios  $HAsO_4^{2-}/Cl^-$ ,  $CrO_4^{2-}/Cl^-$  y  $Fe(CN)_6^{3-}/Cl^-$ , respectivamente.

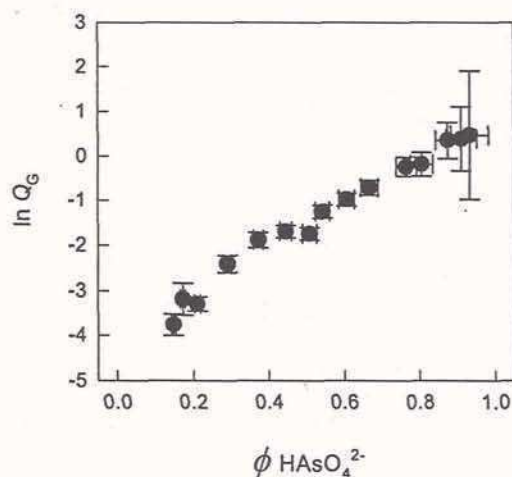


Figura 2.26 Variación del logaritmo natural de la constante aparente del intercambio  $HAsO_4^{2-}/Cl^-$  en función de la fracción equivalente de  $HAsO_4^{2-}$  intercambiado.

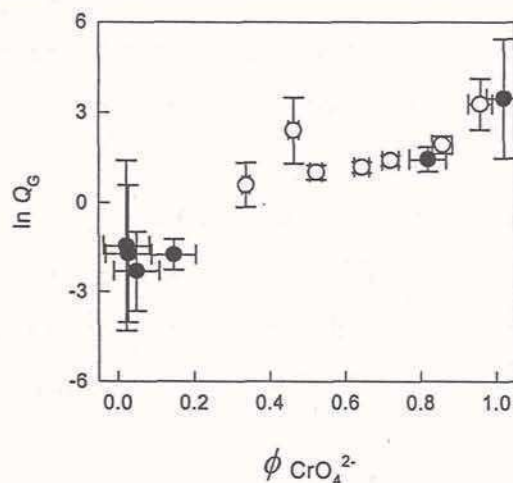


Figura 2.27 Variación del logaritmo natural de las constantes aparentes de los intercambios  $CrO_4^{2-}/Cl^-$  (●) y  $CrO_4^{2-}/OH^-$  (○) en función de la fracción equivalente de  $CrO_4^{2-}$  intercambiado.

\*\*\* Nótese que la convención de Gapon permite obtener valores de  $K_G^{B/A}$  menos imprecisos, ya que al no incluir exponentes en  $\phi$ , se reduce la propagación de errores.



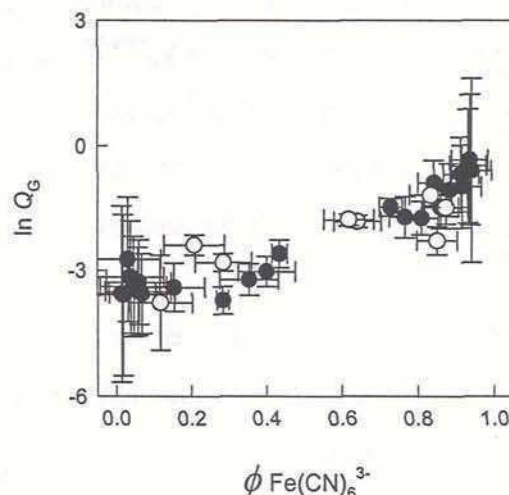


Figura 2.28 Variación del logaritmo natural de las constantes aparentes de los intercambios  $\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Cl}^-$  (●) y  $\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{OH}^-$  (○) en función de la fracción equivalente de  $\text{Fe(CN)}_6^{3-}$  intercambiado.

Más allá de los elevados errores experimentales, las curvas  $\ln Q_G^{\text{B/Cl}^-}$  vs  $\phi_B$  pueden aproximarse bastante bien a líneas rectas, a partir de las cuales se puede obtener los valores de  $\ln K_G^{\text{B/Cl}^-}$  y de  $w_{\text{B,Cl}^-}$  (Ec. 2.39). Estos se presentan en la Tabla 2.8. Nótese que la calidad de nuestras medidas no justifica el empleo del método integral, ni la inclusión de la corrección  $\Delta$  (Ec. 2.47) propuesta por Gaines y Thomas, la que por otra parte, es considerada despreciable.<sup>34</sup>

En el caso de los sistemas de tres componentes, los estudios de intercambio competitivo presentados en las Sec. 2.3.2, donde los equilibrios a considerar simultáneamente son, por ejemplo,



el balance de masa del espacio interlaminar establece que

$$\text{CMI} = N_{\text{Cl}^-} + z_B N_B + z_C N_C \quad (2.86)$$

$$1 = \phi_{\text{Cl}^-} + \phi_B + \phi_C \quad (2.87)$$

Bajo nuestras condiciones experimentales, valores de  $C_{\text{B},0}/a \geq 1$ , se cumple que  $\phi_{\text{Cl}^-} \approx 0$ , por lo que  $N_C$ , que no fue determinado independientemente, resulta de

$$z_C N_C = \text{CMI} - z_B N_B \quad (2.88)$$

Así mismo,

$$z_C \Delta C_C = -z_B \Delta C_B \quad (2.89)$$

permite calcular la concentración de sulfato o carbonato en equilibrio;  $[\text{OH}^-]$  fue determinado potenciométricamente. De esta manera, los valores de  $Q_G^{\text{C/B}}$  pueden ser fácilmente calculados. Los gráficos de Kielland para los intercambios  $\text{CrO}_4^{2-}/\text{OH}^-$  y  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{OH}^-$  se incluyen en las Figs. 2.27 y 2.28, mientras que las Figs. 2.29 y 2.30 presentan la misma información para los intercambios  $\text{CrO}_4^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{CrO}_4^{2-}/\text{CO}_3^{2-}$ , y  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{CO}_3^{2-}$ , respectivamente.

Nuevamente, la incerteza de nuestros datos es significativa. No obstante, las curvas  $\ln Q_G^{\text{C/B}}$  vs  $\phi_B$  son lo suficientemente lineales como para derivar los valores de  $\ln K_G^{\text{C/B}}$  y de  $w_{\text{BC}}$ . La Tabla 2.8 incluye estos valores.

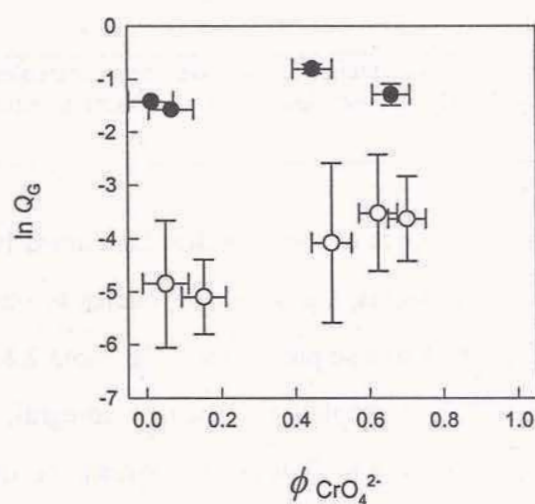


Figura 2.29 Variación del logaritmo natural de las constantes aparentes de los intercambios  $\text{CrO}_4^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$  (●) y  $\text{CrO}_4^{2-}/\text{CO}_3^{2-}$  (○) en función de la fracción equivalente de  $\text{CrO}_4^{2-}$  intercambiado.

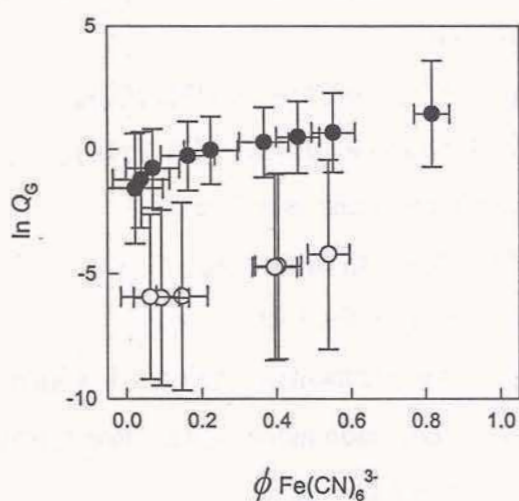


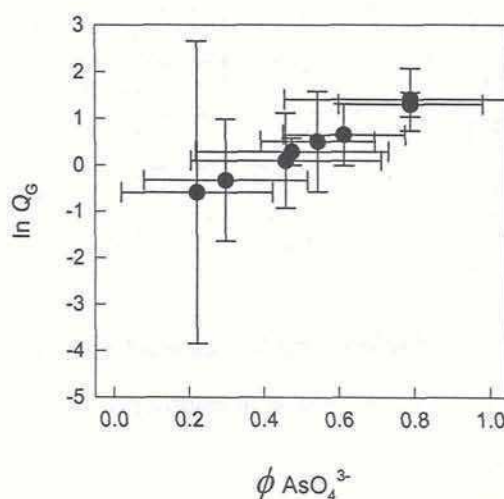
Figura 2.30 Variación del logaritmo natural de las constantes aparentes de los intercambios  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{SO}_4^{2-}$  (●) y  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{CO}_3^{2-}$  (○) en función de la fracción equivalente de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  intercambiado.



La Fig. 2.31 muestra la variación de la constante aparente del equilibrio



con  $\phi_{\text{AsO}_4^{3-}}$ . Las constantes aparente fueron calculadas a partir de los datos presentados en la Fig. 2.18, que cumplen con la condición  $\phi_{\text{Cl}^-} \approx 0$ , a los que se les descontó la contribución debida a la adsorción (Ec. 2.81-4); nótese que esta corrección es sólo aplicable en la región donde  $\text{pH} \leq 10.5$ , debido a la contribución del intercambio 2.79. Los valores de  $\ln K_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{HAsO}_4^{2-}}$  y  $w_{\text{AsO}_4^{3-},\text{HAsO}_4^{2-}}$  derivados de la Fig. 2.31 se incluyen en la Tabla 2.8.



**Figura 2.31** Variación  $\ln Q_G$  del intercambio  $\text{AsO}_4^{3-}/\text{HAsO}_4^{2-}$  en función de la fracción equivalente de  $\text{AsO}_4^{3-}$  intercambiado.

#### 2.3.3.4-Desviaciones de la idealidad de los intercambios.

En la Tabla 2.8 se recopilan todas las constantes de Gapon de intercambio determinadas en este trabajo. La constante de intercambio,  $K_G$  y el parámetro de mezcla  $w_{\text{AB}}$ , se calculan a partir de los valores de la constante aparente  $Q_G$ , siguiendo la Ec. 2.39.

Tabla 2.8, constantes de intercambio y parámetros de mezcla para los intercambios estudiados.

Intercambio	Simetría	$w_{AB}$	$\ln K_G$
$1/2 \text{ HAsO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{Cl}^-$	2-1	$-2.5 \pm 0.1$	$-1.6 \pm 0.2$
$1/2 \text{ CrO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{Cl}^-$	2-1	$-1.4 \pm 0.7$	$1.3 \pm 1.6$
$1/2 \text{ CrO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{OH}^-$	2-1	$-2.5 \pm 0.3$	$-0.4 \pm 0.5$
$1/2 \text{ CrO}_4^{2-} \leftrightarrow 1/2 \text{ SO}_4^{2-}$	2-2	0	$-1.2 \pm 0.3$
$1/2 \text{ CrO}_4^{2-} \leftrightarrow 1/2 \text{ CO}_3^{2-}$	2-2	$-1.2 \pm 0.3$	$-4 \pm 1$
$1/3 \text{ Fe(CN)}_6^{3-} \leftrightarrow \text{OH}^-$	3-1	$-1.1 \pm 0.3$	$-2.3 \pm 0.7$
$1/3 \text{ Fe(CN)}_6^{3-} \leftrightarrow \text{Cl}^-$	3-1	$-1.5 \pm 0.1$	$-2.2 \pm 0.3$
$1/3 \text{ Fe(CN)}_6^{3-} \leftrightarrow 1/2 \text{ SO}_4^{2-}$	3-2	$-1.2 \pm 0.2$	$0.6 \pm 0.3$
$1/3 \text{ Fe(CN)}_6^{3-} \leftrightarrow 1/2 \text{ CO}_3^{2-}$	3-2	$-3.1 \pm 0.1$	$-4.4 \pm 0.2$
$1/3 \text{ AsO}_4^{3-} \leftrightarrow 1/2 \text{ HAsO}_4^{2-}$	3-2	$-1.2 \pm 0.1$	$0.3 \pm 0.1$

En todos los casos, las desviaciones de la idealidad pueden describirse con el auxilio de un solo parámetro de ajuste, aplicando el tratamiento de mezclas regulares para la actividad de los aniones en la fase sólida.

En los intercambios asimétricos, puede verse que existen fuertes desviaciones a la idealidad en cualquiera de los intercambios donde se varíe la carga de los aniones. Esto se entiende considerando que al reemplazar un anión por otro de distinta carga, se producen cambios en el grado de ocupación del espacio interlamilar, no sólo en la cantidad de aniones, sino en el número de aguas que los acompañan y el modo en que éstas solvatan a los aniones y/o a las placas. Por otra parte hay cambios en la distancia media entre los aniones (a mayor carga, menor grado de ocupación y mayor distancia entre aniones), lo que incide directamente sobre las fuerzas electrostáticas repulsivas (laterales) que éstos experimentan. Sin embargo, los coeficientes  $w_{AB}$  son negativos siempre que ingrese un anión mayor en radio y/o carga y los valores de  $w_{AB}$  son comparables en magnitud, mas allá de la estequiometría de intercambio.

Los intercambios simétricos, donde las repulsiones laterales y el grado de ocupación de los aniones no se modifican, marcan ciertas peculiaridades. Para el intercambio cromato-sulfato, se obtiene una constante aparente prácticamente invariante. Al permanecer la geometría y la carga constantes, es esperable que la desviación de la idealidad representada por el término  $w_{AB}$  de interacciones cruzadas en el modelo de mezclas regulares, sea poco significativa. Por otra parte el intercambio cromato-carbonato, pese a ser simétrico, no es



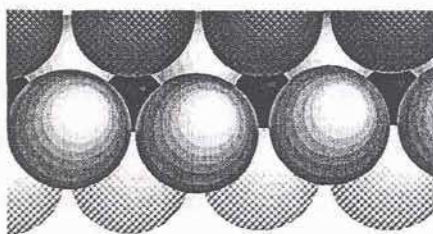
ideal. La geometría plana del carbonato puede estar influyendo, al contraer el espacio interbasal y expulsar una gran cantidad de aguas de hidratación.

Tal como se anticipó anteriormente y más allá de la simetría de los intercambios, el carbonato es extremadamente afín al sólido en todos los casos, siendo esta diferencia de entre 3 y 4 órdenes de magnitud.

### 2.3.4-Quimisorción de arseniato en HDLs.

#### 2.3.4.1-La naturaleza de los complejos superficiales.

Los resultados presentados en las Figs. 2.10, 2.16, 2.23 y 2.24 muestran que el arseniato se quimisorbe sobre los bordes de la hidrotalcita. En principio, este proceso puede describirse en términos de cualquier modelo de complejación superficial (ver Sec. 2.1.4.1-2). Entre ellos, el que ofrece una mejor descripción de la naturaleza de las especies formadas en las superficies es el modelo MUSIC,<sup>75-77</sup> en el que la definición de los sitios depende de la estructura cristalina de las caras expuestas a la solución. Cada partícula de HDL, que consiste en una sucesión de láminas brucíticas, expone cuatro caras cristalográficas: la 001 y las 100, 010 y (-)110, estas últimas de igual estructura. La Fig. 2.32, presenta un detalle a escala atómica del borde completamente hidroxilado-hidratado.



**Figura 2.32** Detalle del borde de una partícula de HDL. Los cationes se representan con esferas negras pequeñas. Los oxhidrilos tridentados (placa) se muestran en gris oscuro, los oxhidrilos de borde bidcoordinados en gris y los oxhidrilos de borde monocoordinados, en gris claro.

La figura muestra que, mientras todos los cationes mantienen su coordinación normal, se distinguen tres tipos de grupos OH superficiales: oxhidrilos coordinados a tres iones metálicos (esferas grises), la coordinación típica de los OH<sup>-</sup> de las láminas brucíticas; que son oxhidrilos coordinados a dos cationes (derecha); y moléculas de H<sub>2</sub>O (oxhidrilos protonados) coordinadas a un solo catión (izquierda), los dos últimos grupos exclusivos de los bordes. De acuerdo con las ideas propuestas por el modelo MUSIC, la acidez de estos



tres grupos superficiales OH debe ser distinta. Las Ecs. 2.91-2.93 presentan los equilibrios involucrados, y los ordenan según la acidez que se prevee para cada grupo OH.



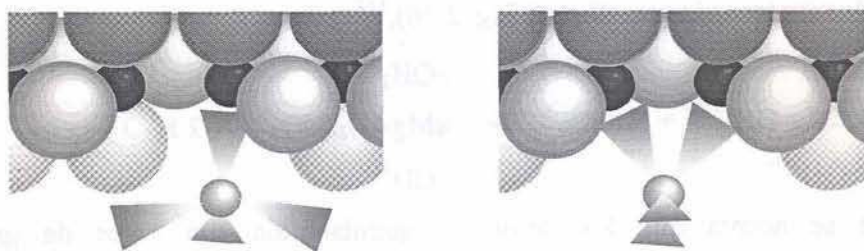
Estas ecuaciones corresponden a grupos ligados a Mg(II). Obviamente, la acidez de los oxhidrilos coordinados a Al(III) es distinta, pero sigue la misma secuencia. Por simplicidad, aquí sólo presentaremos los equilibrios que involucran a Mg(II); el lector deberá tener presente que todos estos equilibrios también valen para Al(III), aunque las cargas formales de las especies formadas difieren. Si bien los sitios  $\equiv\text{OH}_2^+$  de las caras externas (tricoordinados) están incluidos en estas ecuaciones, éstos deben ser descartados, ya que su acidez es muy alta como para que tengan entidad bajo condiciones normales de pH.<sup>76</sup> Del mismo modo, las especies  $\equiv\text{O}^-$ , y sus análogas, son muy básicas como para ser tenidas en cuenta.<sup>73</sup> Debe hacerse notar que esta descripción tampoco incluye los sitios de vértice,  $\equiv\text{Mg}(\text{OH})(\text{OH}_2)^{1/3-}$ , que son minoritarios.

Así como las propiedades ácido-base de los grupos OH difieren, su capacidad para participar en reacciones de intercambio de ligandos también es distinta. Los oxhidrilos tri- y dicoordinados no intervienen en intercambios de ligandos;<sup>78</sup> de hecho, el “intercambio” de estos oxhidrilos por un ligando entrante implica la ruptura de estos puentes *ol*, en un proceso que involucra ataque nucleofílico (por el ligando)-electrofilico (por protones) sobre la unión metal-oxígeno, y que conduce a la disolución del sólido.<sup>66</sup> La formación de complejos superficiales de esfera interna es un proceso reversible y cinéticamente rápido,<sup>87,88</sup> y sólo los grupos OH monocoordinados participan en las reacciones de quimisorción. Así, las reacciones superficiales de intercambio de ligandos están restringidas a los bordes (y vértices) del HDL, mientras que la interacción entre el arseniato y la cara 001 de la hidrotalcita es sólo electrostática (debida a la carga permanente de las láminas brucíticas).

La Fig. 2.33 muestra la estructura de los posibles complejos superficiales que forma el arseniato en los bordes de hidrotalcita. Las estabilidades relativas de los complejos monodentado y bidentado-binuclear dependerán de cuán deformado pueda estar el tetraedro del arseniato en el último complejo. En el caso de la superficie de  $\alpha\text{-FeOOH}$ , donde sólo se forman complejos binucleares bidentados,<sup>89,90</sup> la distancia entre hierros vecinos es de 3 Å, mientras que la distancia O-O en el arseniato es de 2.8 Å. En el caso de la hidrotalcita,



donde la distancia entre los centros metálicos de los bordes es el parámetro  $a$  de la celda hexagonal (3.05 Å), la distorsión del tetraedro del arseniato no debería aumentar significativamente, por lo que la coordinación bidentada debería verse netamente favorecida; este es el caso de los complejos formados por arseniato en los bordes de *green rust*.<sup>62</sup> Debe hacerse notar que, aunque minoritarios, los complejos bidentados mononucleares formados en los vértices, en los que el octaedro del magnesio y el tetraedro del arseniato comparten una arista, deben ser mucho más estables.



**Figura 2.33** Posibles complejos  $\equiv\text{Mg}$ -arseniato formados en los bordes de hidrotalcita. *Izquierda:* monodentado. *Derecha:* bidentado.

La Ec. 2.94 representa la formación de los complejos bidentados binucleares.



En principio, la quimisorción de arseniato también puede conducir a la formación de la especie  $\equiv\text{Mg-O})_2\text{AsO}(\text{OH})^{4/3-}$ . Sin embargo, su acidez, dejando de lado los efectos de carga, debe compararse con la de la especie  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ , debido al carácter aceptor de los centros metálicos. La constante del equilibrio 2.94 está dada por

$$K_{\text{II}}^{\text{S}} = \{ \equiv\text{Mg-O})_2\text{AsO}_2^{7/3-} \} [\text{H}^+] / \{ \equiv\text{Mg-OH}_2^{1/3+} \}^2 [\text{HAsO}_4^{2-}] \quad (2.95)$$

con

$$K_{\text{II}}^{\text{int}} = K_{\text{II}}^{\text{S}} \exp(-3 F \Psi_0 / RT) \quad (2.96)$$

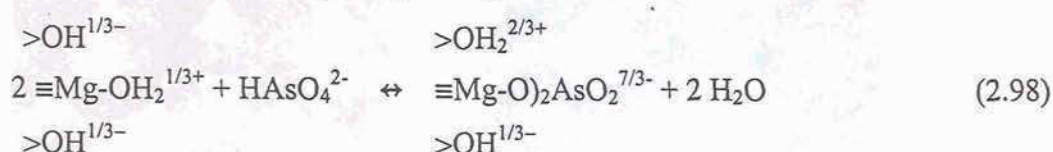
El exceso superficial de arseniato está dado por

$$\Gamma_{\text{As(V)}} = \{ \equiv\text{Mg-O})_2\text{AsO}_2^{7/3-} \} \quad (2.97)$$

Nótese que la contribución debida a la adsorción sobre las superficies externas de las partículas de hidrotalcita, de naturaleza puramente electrostática, es despreciable. No sólo porque ésta es energéticamente desfavorable frente a la quimisorción, sino porque los aniones como el  $\text{Cl}^-$ , que sólo forman complejos superficiales de esfera externa, pueden en este caso competir eficazmente. En principio,  $\Gamma_{\text{As(V)}}$  puede ser calculado si se dispone de las constantes que describen los equilibrios 2.91-4 y de un modelo de doble capa adecuado. Si

bien no contamos con los valores de las constantes de acidez de los sitios superficiales, tampoco existe un modelo de doble capa que justifique un intento por obtener tal información. De hecho, todos los modelos de doble capa disponibles describen la distribución de carga y potencial a través de interfaces planas semi-infinitas. Ciertamente, su aplicación al caso de los HDLs es conceptualmente muy cuestionable.

Para describir nuestros resultados (Figs. 2.20 y 2.21), presentaremos un análisis más simple, pero no por eso menos correcto. Teniendo en cuenta que el equilibrio 2.94 está siempre acoplado al equilibrio de protonación 2.93, la reacción de quimisorción puede escribirse de manera más sencilla (cf. Fig. 2.30),<sup>112</sup>



en la que se acepta que los sitios de quimisorción son pares de grupos  $\equiv \text{Mg-OH}_2^{1/3+} + >\text{OH}^{1/3-}$ . Esta nueva forma de expresar al equilibrio de complejación superficial está en consonancia con los resultados de Sun y Doner,<sup>91</sup> quienes mostraron que en los complejos bidentados binucleares de arseniato sobre la superficie de la goetita, el tercer oxígeno del  $\text{AsO}_4^{3-}$  puede formar enlaces puente hidrógeno con un oxhidrilo (protonado) vecino.

La Ec. 2.94 indica que el cambio neto de la carga de borde por quimisorción de  $\text{HAsO}_4^{2-}$  es  $-3$ . En concordancia, la Fig. 2.34 muestra que el arseniato revierte la carga de las partículas de hidrotalcita, en todo el intervalo de pH investigado.

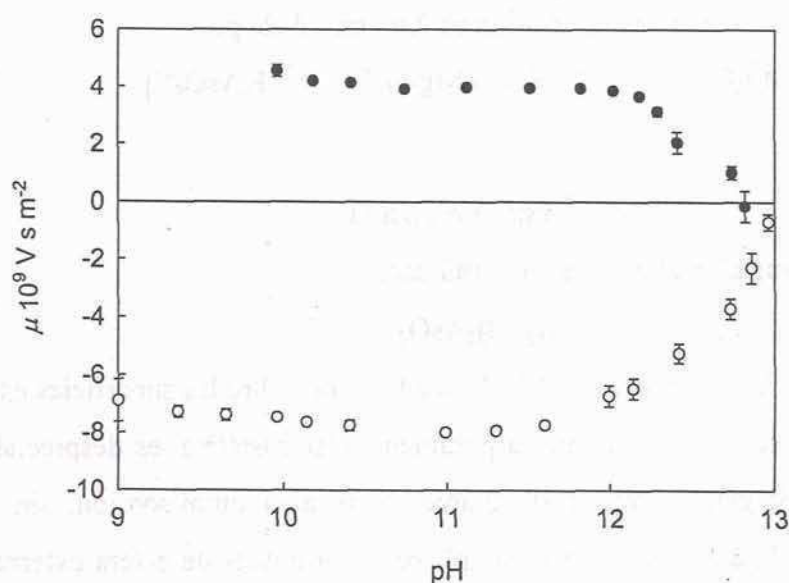


Figura 2.34 Movilidad electroforética de partículas de hidrotalcita suspendidas en agua (●) y arseniato  $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  (○).



La disminución de la carga absoluta de las partículas suspendidas en soluciones de arseniato, que se observa a  $\text{pH} > 11.5$ , se corresponde con la reducción de  $\Gamma_{\text{As(V)}}$  (Fig. 2.20). Debe adelantarse, sin embargo, que la inversión de carga no debe ser atribuida únicamente a la quimisorción.

La Ec. 2.94 predice que la quimisorción será esencialmente langmuiriana a pH constante (ver Fig. 2.19); e.g.,

$$\Gamma_{\text{As(V)}} = \frac{1}{2} N_S K_{\text{As(V)}} [\text{HAsO}_4^{2-}] / (1 + K_{\text{As(V)}} [\text{HAsO}_4^{2-}]) \quad (2.99)$$

Si bien en esta descripción, el número de centros metálicos,  $N_S = 2 \Gamma_{\text{As(V),max}}$ , es 3.6 veces mayor que el que resulta de consideraciones geométrico-cristalográficas, la concordancia no deja de ser muy buena. En principio, el exceso superficial de arseniato no debería estar limitado por el valor  $N_S/2$ , ya que a altos grados de cubrimiento los complejos bidentados binucleares deberían dejar lugar a la formación de especies monodentadas. Sin embargo, esto no se aprecia, no sólo por la baja estabilidad de estos complejos, sino porque también existe un impedimento estérico que hace imposible ubicar dos  $\text{AsO}_4^{3-}$  monocordinados en posiciones contiguas sin que sus oxígenos se superpongan.

La Ec. 2.94 también describe la dependencia de la quimisorción de arseniato con pH (Fig. 2.24). En principio, los equilibrios de complejación superficial que producen un cambio neto de la carga superficial deben estar afectados por las variaciones del potencial  $\Psi_0$  (Ecs. 2.66 y 2.96), aunque éste sea un efecto de segundo orden.<sup>66</sup> Es muy probable que en nuestras condiciones experimentales (alta concentración de KCl), las interacciones entre los complejos superficiales estén eficientemente apantalladas por los iones  $\text{K}^+$ .

#### 2.3.4.2-La afinidad de los aniones.

Nuestros resultados muestran que los aniones  $\text{CO}_3^{2-}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ , que compiten eficientemente con  $\text{HAsO}_4^{2-}$  por los sitios de borde de la hidrotalcita (Fig. 2.19), también se quimisorben. La quimisorción de estos aniones debe describirse mediante equilibrios análogos al ilustrado por la Ec. 2.94. Así, la disminución observada de  $\Gamma_{\text{As(V)}}$  debe seguir la forma de, por ejemplo,

$$\Gamma_{\text{As(V)}} = \frac{1}{2} N_S K_{\text{As(V)}} [\text{HAsO}_4^{2-}] / (1 + K_{\text{As(V)}} [\text{HAsO}_4^{2-}] + K_{\text{S(VI)}} [\text{SO}_4^{2-}]) \quad (2.100)$$

Desafortunadamente, nuestros resultados no nos permiten evaluar  $K_{\text{S(VI)}}$  a partir de la Ec. 2.99, ya que es imposible separar las contribuciones de quimisorción e intercambio. En principio, uno podría usar la Ec. 2.57 para estimar los distintos valores de  $K_L$ , la que además sugiere que el  $\text{CrO}_4^{2-}$  también se quimisorbe. Sin embargo, la correlación

encontrada por Dzombak y Morel<sup>65</sup> está fuertemente influenciada por el modelado de los datos por ellos recopilados, y por otra parte ésta corresponde estrictamente a óxidos de hierro(III). De todos modos, la Ec. 2.57 predice que las afinidades de los aniones por los sitios de borde de la hidrotalcita debe seguir la secuencia

$$K_{\text{SO}_4^{2-}} < K_{\text{CrO}_4^{2-}} < K_{\text{HCO}_3^-} < K_{\text{HAsO}_4^{2-}} \quad (2.101)$$

Excepto en el caso del sulfato, esta tendencia está cualitativamente de acuerdo con nuestras observaciones experimentales. Por ejemplo, la Fig. 2.19 muestra que el carbonato desplaza al arseniato quimisorbido cuando  $[\text{HCO}_3^-]/[\text{HAsO}_4^{2-}] \approx 5$ , lo que indica que  $K_{\text{HAsO}_4^{2-}} \approx 5K_{\text{HCO}_3^-}$ . Por otro lado, las isothermas de intercambio de cromato (Figs. 2.10 y 2.20) no muestran ninguna contribución debida a sitios de borde, porque en el intervalo de concentraciones investigado,  $\Gamma_{\text{Cr(VI)}}$  es mucho menor que  $\Gamma_{\text{As(V)}}$ . La menor afinidad del  $\text{CrO}_4^{2-}$  con respecto a  $\text{HAsO}_4^{2-}$  también se manifiesta en las curvas de movilidad electroforética (Fig. 2.35), donde la reducción de la carga (positiva) de las partículas de hidrotalcita es notablemente menor.

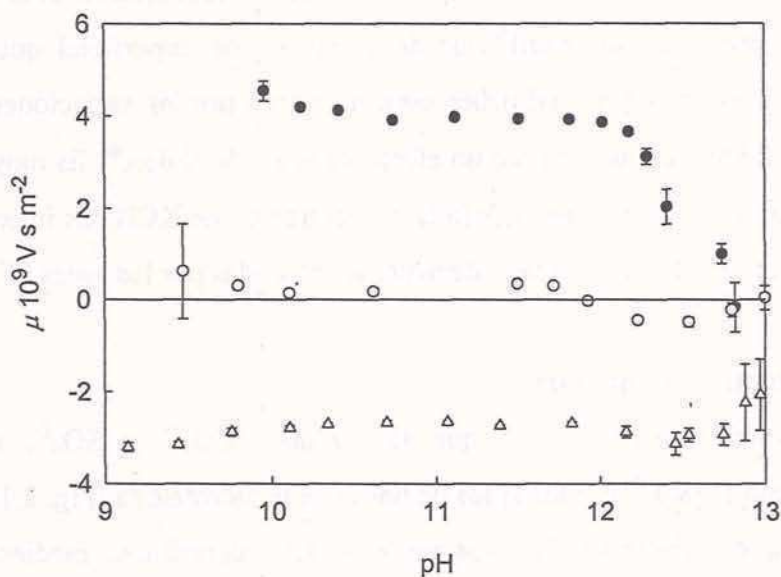


Figura 2.35 Movilidad electroforética de partículas de hidrotalcita suspendidas en agua (●) y soluciones de  $\text{CrO}_4^{2-}$   $5 \cdot 10^{-3}$  M (○) y  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$   $5 \cdot 10^{-3}$  M (Δ).

El caso del  $\text{SO}_4^{2-}$  es relativamente sorprendente, ya que los resultados de la Fig. 2.19 sugieren que éste tiene una afinidad similar a la de  $\text{HCO}_3^-$ . No obstante, Ali y Dzombak<sup>113</sup> mostraron que el  $\text{SO}_4^{2-}$  compite con los ácidos ftálico y quelidámico por la superficie de  $\alpha\text{-FeOOH}$ , ácidos que forman complejos de esfera interna estables. La formación de



complejos de esfera interna  $\equiv\text{Fe-O})_2\text{SO}_2$  en la superficie de hematita fue elegantemente documentada por Dos Santos *et al.*<sup>114</sup>

El  $\text{Cl}^-$  y el  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  sólo forman complejos superficiales de esfera externa y sus afinidades por los bordes de la hidrotalcita deben ser sensiblemente menores que las de los otros aniones investigados. El  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ , no obstante, produce cambios notables en la movilidad electroforética de la hidrotalcita (Fig. 2.35), que no deben ser atribuidos a la quimisorción.

El comportamiento electrocinético de HDLs refleja las características propias de sus superficies externas, que poseen carga permanente positiva, y de sus bordes que presentan carga variable (Ecs. 2.91-3).

$$\sigma = \sigma_{001} + \sigma_B \quad (2.102)$$

donde  $\sigma_{001}$  representa la carga de las superficies externas ( $\sigma_{001} > 0$ ) y  $\sigma_B$  la carga de los bordes. Así, el punto isoeléctrico de la hidrotalcita,  $\text{pH}_{ie} \approx 12.8$  (ver Figs. 2.34 o 2.35), no refleja la condición  $\sigma_B = 0$  (cf. Ec. 2.62); este valor de  $\text{pH}_{ie}$  es algo mayor que el determinado por Châtelet *et al.*<sup>21</sup> para  $\text{Mg}_{0.67}\text{Al}_{0.33}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.165} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Si bien los aniones que forman complejos superficiales de esfera externa no modifican el valor de  $\sigma_B$ , sí pueden modificar la carga neta de las superficies externas, esto es,  $\sigma_{001} + \sigma_B$  (ver Tabla 2.7 y Fig. 2.5).<sup>†††</sup> Incluso, hasta pueden revertirla. El grado de inversión de carga depende fuertemente de la carga del anión, no sólo porque se trata de complejos de estequiometría 1:1,



sino porque además  $K^{\text{int},e}$  aumenta con la carga; el potencial de adsorción específica, es en unidades de  $RT$ , típicamente del orden de  $-2$ ,  $-4$  y  $-8$  para iones mono, di y trivalentes, respectivamente.<sup>115</sup> Así, no es sorprendente que el  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ , que se adsorbe sobre las superficies externas de hidrotalcita,<sup>116,117</sup> revierta la carga superficial, mientras que el  $\text{CrO}_4^{2-}$  sólo la neutralice (Fig. 2.35). En principio, la adsorción de  $\text{HAsO}_4^{2-}$  sobre la cara 001 de hidrotalcita debería ser similar a la de  $\text{CrO}_4^{2-}$ , pero en este caso la quimisorción tiene un fuerte efecto sobre  $\sigma_B$ , y el efecto global es el más notorio (ver Figs. 2.34 y 2.35).

<sup>†††</sup> Debe tenerse presente que la movilidad electroforética,  $\mu$ , refleja la carga neta de las partículas, y no la carga superficial. Rigurosamente,  $\mu$  está asociada al potencial zeta,  $\xi$ , y éste con la carga  $\sigma_s$ . El vínculo teórico entre  $\mu$  y  $\xi$  depende fuertemente de la geometría de la partícula y de su orientación respecto del campo eléctrico (ver Ref. 115). Por este motivo, nosotros sólo analizamos las variaciones de  $\mu$ .

A altos valores de pH los  $\text{OH}^-$  compiten con estos aniones tanto por los sitios de las superficies externas como por los sitios de borde, y las curvas de movilidad convergen.

### 2.3.5-Disolución de hidrotalcita.

La revisión del fenómeno de disolución queda fuera de nuestro objetivo; el lector interesado puede consultar el exhaustivo compendio de Blesa *et al.*<sup>66</sup> Aquí sólo se presentarán las ideas básicas que describen los resultados. La Fig. 2.36 muestra la fracción de  $\text{Mg(II)}$  disuelto en función de pH final.

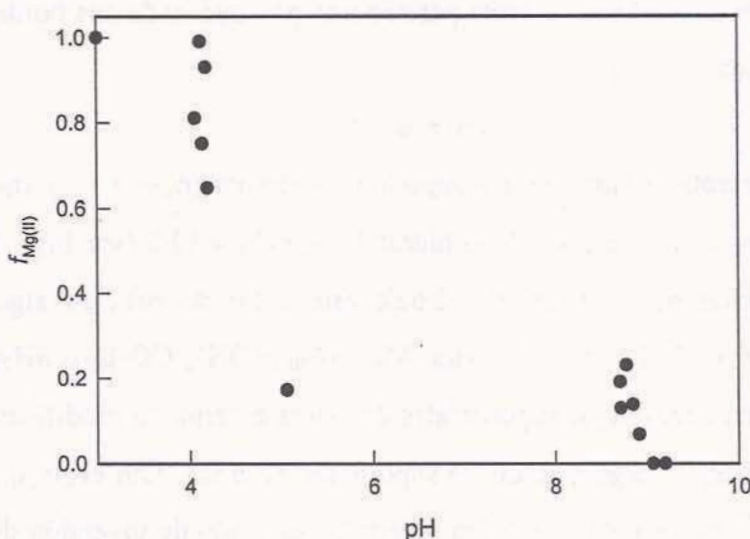


Figura 2.36 Fracción de  $\text{Mg(II)}$  disuelta en función de pH de equilibrio, luego de suspender 1 g de hidrotalcita, durante 72 hs. en soluciones conteniendo cantidades crecientes de HCl.

El punto de partida para racionalizar el comportamiento de disolución de un sólido es identificar la fuerza impulsora del proceso; desafortunadamente, no existen datos que nos permitan siquiera estimar la solubilidad de la hidrotalcita. La Fig. 2.37, presenta la dependencia de las solubilidades de  $\text{Mg(OH)}_2$  y de  $\text{Al(OH)}_3$  con pH.<sup>118</sup> Dependiendo de pH, ésta puede, termodinámicamente, disolverse de manera incongruente en un amplio intervalo de pH.



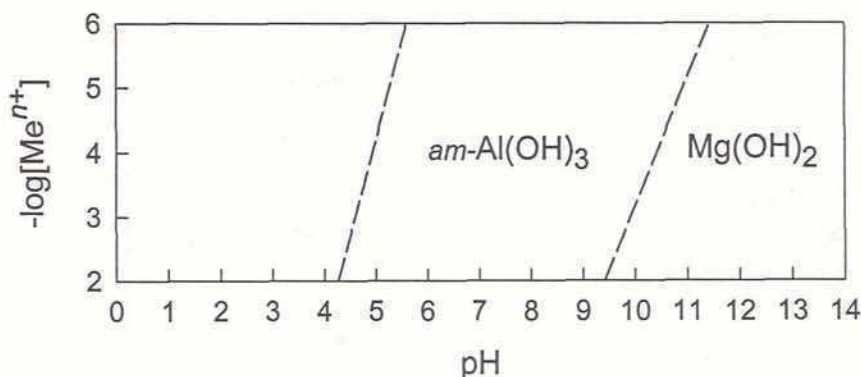
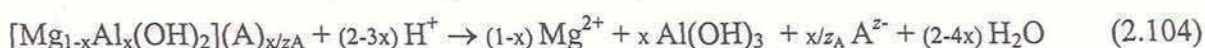
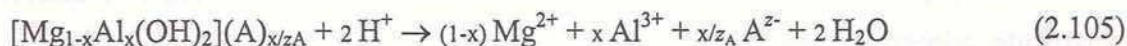


Figura 2.37 Líneas de precipitación en función del pH y la concentración total de metal para  $Mg(OH)_2$ , tipo brucita, y de  $Al(OH)_3$  amorfo, a 298 K.

Suponiendo una cantidad de sólido tal que represente una concentración de  $10^{-2}$  moles de  $Al(III)$  y  $Mg(II)$  por litro, en el intervalo de pH comprendido entre 4.5 y 9.5, la reacción de disolución parcial esperable es la siguiente:



En medios más ácidos, es decir menores a  $pH = 4.5$ , la disolución será total y la relación de cationes en la solución será igual que en la fase sólida remanente.



No sólo las solubilidades de  $Mg(OH)_2$  y de  $Al(OH)_3$  son distintas, sino que además las labilidades de los iones  $Mg^{2+}$  y  $Al^{3+}$  son muy diferentes; las respectivas constantes de velocidad de intercambio de agua son  $5.3 \times 10^5$  y  $16 s^{-1}$ .<sup>119</sup> Lo que en principio sugiere que el  $Mg(II)$  se lixiviará con mayor rapidez.

### 2.3.5.1-Disolución ácida.

La Fig. 2.38 presenta la variación del cociente  $f_{Al(III)}/f_{Mg(II)}$  con pH; los valores de  $f_{Me} = C_{Me,t}/C_{Me,\infty}$ , fracción disuelta del metal Me que se presentan, corresponden a 72 h de tiempo de contacto.  $f_{Al(III)}/f_{Mg(II)} = 1$  indica disolución congruente, mientras que un valor menor demuestra disolución incongruente. La Fig 2.38, coincidiendo con la expectativa termodinámica (cf. Fig. 2.37), muestra que la disolución es esencialmente congruente por debajo de pH 4.15. La fracción de aluminio disuelto disminuye marcadamente a  $pH > 4.15$ , mientras que  $f_{Mg(II)}$  se mantiene prácticamente constante, e igual a 1.

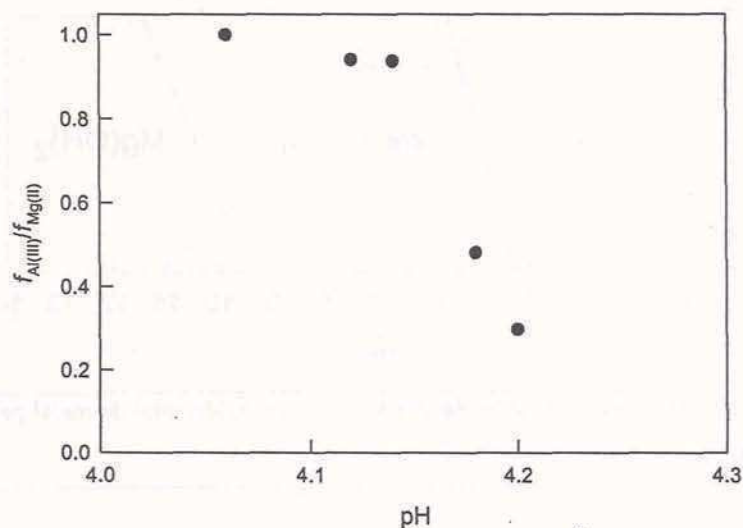


Figura 2.38 Cociente entre la fracción disuelta de Al(III) y Mg(II) en función de pH;  $T = 298$  K, luego de suspender 1 g de hidrotalcita, durante 72 hs. en soluciones conteniendo cantidades crecientes de HCl.

La Fig. 2.39 muestra la variación del cociente  $f_{Al(III)}/f_{Mg(II)}$  y de las fracciones individuales  $f_{Me}$  durante la disolución de hidrotalcita a pH 4.00, y demuestra que, en estas condiciones, Mg(II) y Al(III) se disuelven con la misma velocidad; viz., la reacción es congruente independientemente del grado de avance.

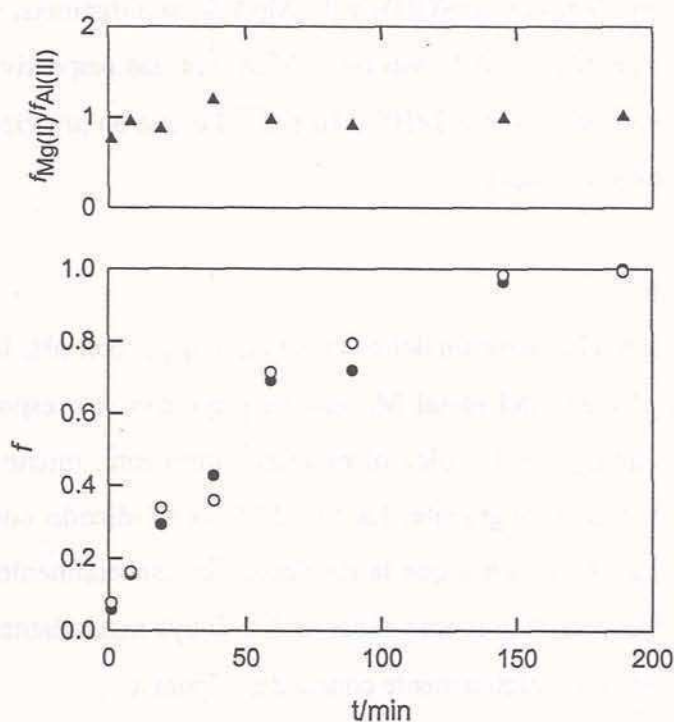


Figura 2.39 Arriba: Evolución del cociente  $f_{Al(III)}/f_{Mg(II)}$ ; pH 4.00;  $T = 298$  K. Abajo: Variación de  $f_{Al(III)}$  (○) y  $f_{Mg(II)}$  (●) durante la disolución de hidrotalcita a pH constante.



En la región de pH donde la condición anterior se cumple (congruencia a lo largo de toda la reacción), es ahora posible seguir la disolución mediante la determinación del consumo de ácido necesario para mantener pH constante; esto es,  $f = V/V_\infty$ , donde  $V$  es el volumen de ácido (HCl) gastado, que es proporcional a  $f_{Al(III)}$  y  $f_{Mg(II)}$  a través de la estequiometría de la disolución (Ec. 2.105). La Fig. 2.40 (*izquierda*) muestra la forma típica de los perfiles  $f$  vs  $t$ . Éstos siguen una ley de volumen contráctil (Fig. 2.40 (*derecha*)),

$$1-(1-f) = k_{obs} t \quad (2.106)$$

donde  $k_{obs}$  es la constante observada, que depende de la concentración de protones. Que una ley de este tipo, que implica que el volumen del sólido se reduce isotrópicamente, sin que exista una dimensión predominante, describa la disolución de un sólido con una morfología tan particular como la de hidrotalcita (plateletas hexagonales), no debe sorprender. De hecho, este tipo de gráfica carece de la sensibilidad suficiente como describir con precisión la geometría del frente de ataque.<sup>66</sup>

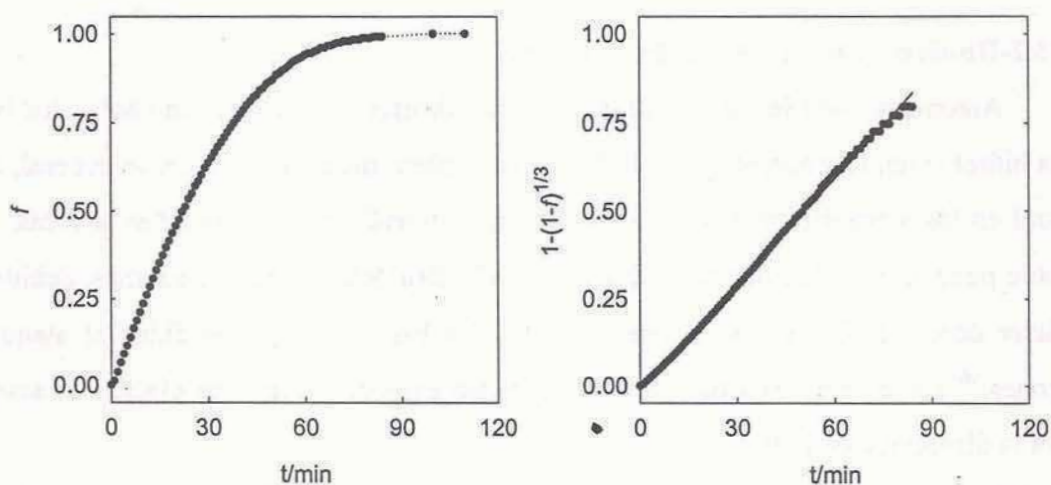


Figura 2.40 Perfiles  $f$  vs  $t$  (*izquierda*) y  $1-(1-f)^{1/3}$  vs  $t$  (*derecha*) de la disolución de hidrotalcita a pH 2.80;  $T = 298$  K.

La Fig. 2.41 muestra la variación de la constante observada,  $k_{obs}$ , en función de pH para el intervalo donde la disolución de hidrotalcita es netamente congruente, en escala lineal y logarítmica. El orden aparente de la disolución congruente de hidrotalcita con respecto a la concentración de protones es 0.29; i.e.,

$$k_{obs} = k_0 [H^+]^a = 0.12 \text{ min}^{-1} [H^+]^{0.29} \quad (2.107)$$

Los órdenes de reacción fraccionarios son típicos de reacciones de disolución de control superficial, y refleja la necesidad de protonación de sitios superficiales, más

probablemente los sitios  $>\text{OH}^{1/3-}$  (Ec. 2.92), como paso previo al ataque electrofílico sobre las uniones Me-OH.<sup>66</sup>

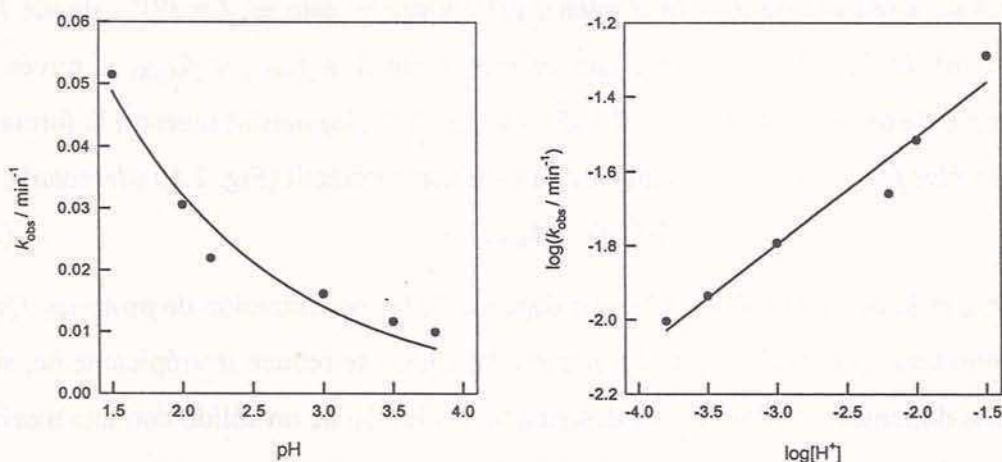


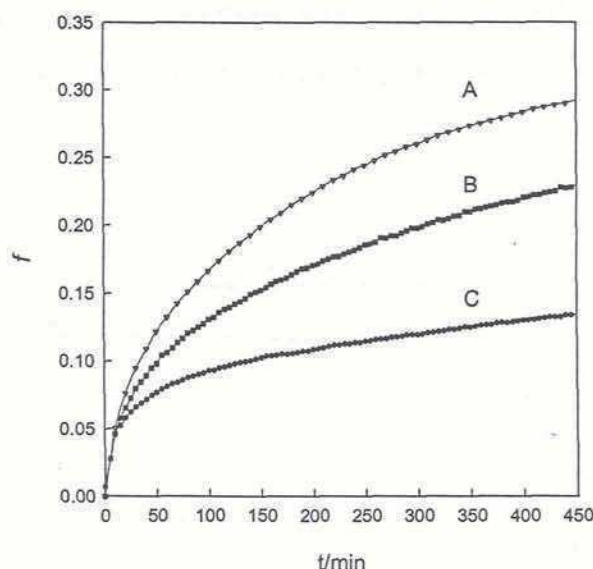
Figura 2.41 Izquierda: Dependencia de  $k_{\text{obs}}$  con pH. Derecha:  $\log k_{\text{obs}}$  vs  $\log [\text{H}^+]$ ;  $T = 298 \text{ K}$ .

### 2.3.5.2-Disolución en presencia de arseniato.

Anteriormente (Sec. 2.3.4) se discutió la quimisorción de arseniato sobre los bordes de la hidrotalcita. Los complejos superficiales de esfera interna tienen, por lo general, un rol central en los mecanismos de disolución de óxidos metálicos en soluciones acuosas. Éstos no sólo pueden modificar la fuerza que impulsa la disolución, sino que además, debido a su carácter donador, labilizan las uniones Me-O y las hacen más susceptibles al ataque por protones.<sup>66</sup> Por este motivo nos hemos propuesto explorar el posible efecto del arseniato sobre la disolución de hidrotalcita.

En este caso, hemos elegido explorar la región de disolución incongruente, donde la aproximación  $f_{\text{Mg(II)}} = V/V_{\infty}$  es en principio válida (cf. Fig. 2.36, y Ec. 2.104). La Fig. 2.42 muestra los perfiles  $f_{\text{Mg(II)}} \text{ vs } t$  obtenidos para dos concentraciones de arseniato, y los compara con la correspondiente *línea de base*. Estos perfiles son netamente deceleratorios y no cumplen con la ley de volumen contráctil (Ec. 2.106). La forma de la curva 2.42 C refleja la pasivación esperada de la superficie de hidrotalcita, que se recubre con una capa de espesor creciente de, muy probablemente,  $\text{am-Al}(\text{OH})_3$ .





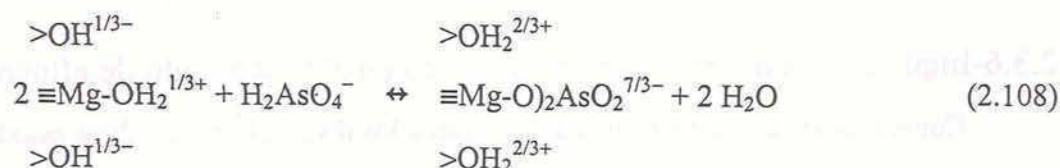
**Figura 2.42** Perfiles de lixiviación de Mg(II) a pH 5.0 en presencia  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ : (A)  $1.6 \times 10^{-3}$  M, (B)  $8 \times 10^{-4}$  M, y (C) 0;  $a = 0.1 \text{ g dm}^{-3}$ ;  $T = 298 \text{ K}$ .

El mecanismo de formación de esta capa puede involucrar reprecipitación o reestructuración superficial, en una compleja sucesión de eventos. En presencia de arseniato los perfiles de lixiviación de Mg(II) son menos deceleratorios, lo que sugiere que la naturaleza de la película pasivante cambia. Es altamente probable que en presencia de arseniato se forme una sal básica del tipo  $\text{Al}(\text{OH})_{3-x}(\text{AsO}_4)_{x/3}$  de naturaleza más permeable que el  $\text{am-Al}(\text{OH})_3$ .

Así como el umbral de pasivación aumenta con la concentración de arseniato, la velocidad inicial de lixiviación de Mg(II) también aumenta (Fig. 2.42). La Fig. 2.43 muestra que la variación de  $(\partial f_{\text{Mg(II)}}/\partial t)_0$  en función de la concentración de arseniato en el sistema tiene la forma típica de una ley cinética del tipo Langmuir-Hinshelwood (Ec. 2.108), característica de reacciones de disolución de control superficial.

$$(\partial f_{\text{Mg(II)}}/\partial t)_0 = k_H + k_{\text{As(V)}} K'_{\text{As(V)}} [\text{H}_2\text{AsO}_4^-] / (1 + K'_{\text{As(V)}} [\text{H}_2\text{AsO}_4^-]) \quad (2.108)$$

Donde  $k_H$  representa la contribución ácida, y  $K'_{\text{As(V)}}$  es la constante del equilibrio de complejación superficial



Este equilibrio debe compararse con el equilibrio presentado en la Ec. 2.94, que es válido para  $\text{pH} > \text{p}K_{a2}$ ; nótese además que la constante  $k_{\text{As(V)}}$  engloba al valor de  $N_s$  (cf. Ec. 2.99).

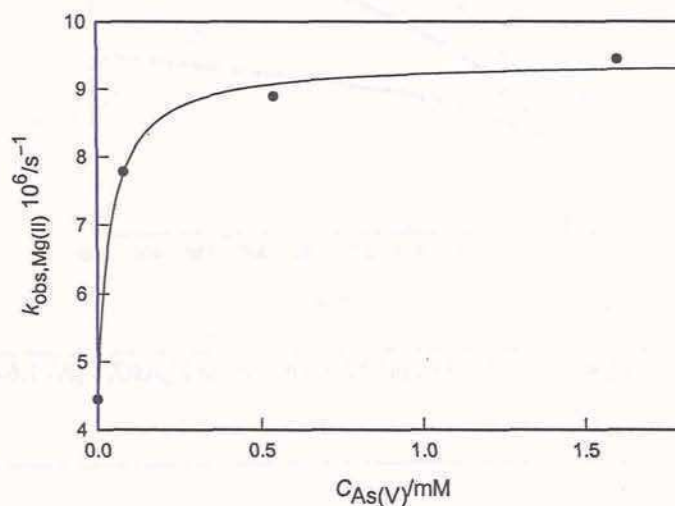


Figura 2.43 Dependencia de la velocidad inicial de lixiviación de Mg(II) con  $[\text{H}_2\text{AsO}_4^-]$ ; pH 5.0;  $T = 298 \text{ K}$ .

La Ec. 2.108 muestra claramente que más allá de la posible labilización de la uniones Me-OH producida por la quimisorción de arseniato, este último proceso acarrea la coadsorción de protones, aumentando así la probabilidad de formar los ensambles de sitios protonados que conducen a la disolución.<sup>66</sup> Además, es ahora posible que un tercer oxígeno del  $\text{AsO}_4^{3-}$  reemplace a un oxhidrilo dicoordinado, disminuyendo el número de uniones que anclan los centros metálicos del borde a la estructura de la lámina brucítica.

La disolución asistida por complejos superficiales es otro aspecto que debe considerarse en el comportamiento de los HDLs en suspensiones acuosas. En este caso, contrastando con la inespecificidad del intercambio aniónico, el fenómeno depende estrictamente de la naturaleza química de los cationes de la estructura del HDL y el anión en cuestión.

### 2.3.6-Implicancias del intercambio aniónico en el tratamiento de efluentes.

Conocidas las constantes que caracterizan a los diversos intercambios estudiados, es pertinente analizar la factibilidad del uso de hidrotalcita en la remoción de aniones contaminantes. La eficacia de un tratamiento de efluentes es función de numerosas



variables, como la concentración del contaminante, de los aniones competidores, de la masa del sólido, etc. A modo de ilustración, tomaremos una serie de intercambios binarios, donde sólo variaremos la concentración inicial del anión (el contaminante) y evaluaremos su concentración final. En estos cálculos, se utilizan las constantes aparentes (Tabla 2.8) propias del HDL de fórmula  $Mg_{0.73}Al_{0.27}(OH)_2(Cl)_{0.19}(CO_3)_{0.04}.H_2O$ , estudiado en este trabajo. En el balance se considera la cantidad de cloruro que libera el sólido, además de una cantidad inicial de NaCl variable.

En la página siguiente, las Figs. 2.44, 2.45 y 2.46 muestran una resolución numérica<sup>®</sup> de la variación de la concentración en equilibrio de los tres aniones de interés, al tratar efluentes de concentración variable en dicho anión y distinta concentración de NaCl. En todos los casos se considera un gramo de sólido por litro, 298 K y pH 9.3. La línea punteada representa el orden de magnitud del límite de concentración aceptable para consumo humano, según las normas EPA vigentes. Todas las curvas que se encuentran por debajo de dicha línea representan situaciones donde el efluente contaminado, ha descendido a una concentración final en el anión contaminante a niveles de potabilidad. Puede verse que si la concentración inicial de cloruros es muy alta, del orden de 0.1 M, la cantidad de sólido utilizada no es suficiente como para potabilizar en ningún caso.

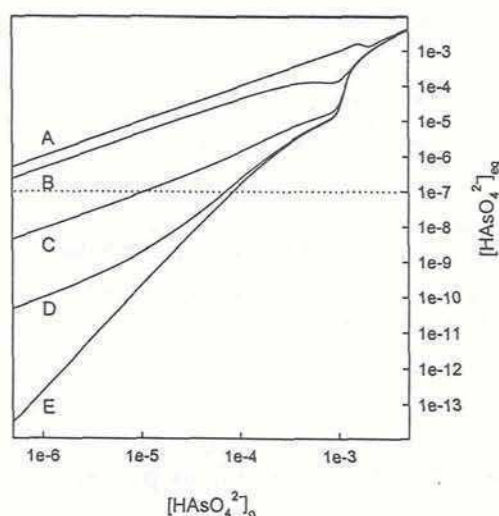


Figura 2.44 Concentración de  $HAsO_4^{2-}$  en equilibrio luego de tratar soluciones de  $HAsO_4^{2-}$  a 298 K, pH=9.3, 1 gramo de sólido/dm<sup>3</sup> y NaCl 0.1 M (A), 10<sup>-3</sup> M (B), 10<sup>-4</sup> M (C), 10<sup>-5</sup> M (D), 10<sup>-8</sup> M (E).

<sup>®</sup>Rutina "Green exchange", compilada por el Ing. M. Poxibossi (gentileza Matlab Corporation).

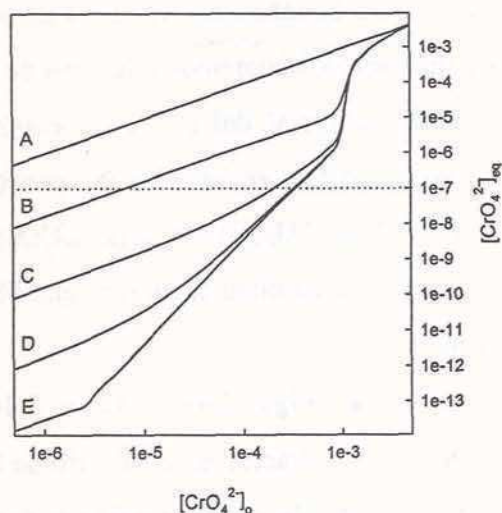


Figura 2.45 Concentración de  $\text{CrO}_4^{2-}$  en equilibrio luego de tratar soluciones de  $\text{CrO}_4^{2-}$  a 298 K,  $\text{pH}=9.3$ , 1 gramo de sólido/ $\text{dm}^3$  y  $\text{NaCl}$  0.1 M (A),  $10^{-3}$  M (B),  $10^{-4}$  M (C),  $10^{-5}$  M (D),  $10^{-8}$  M (E).

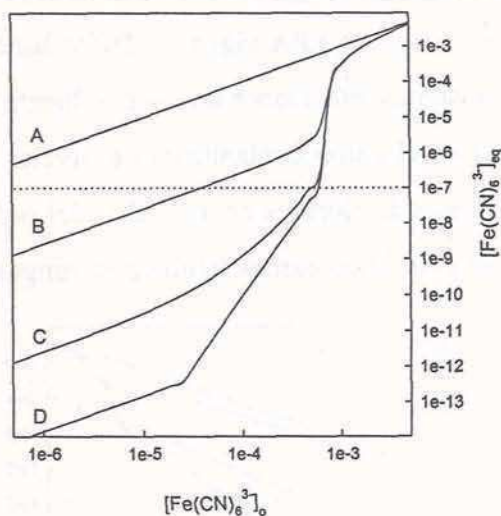


Figura 2.46 Concentración de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  en equilibrio luego de tratar soluciones de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  a 298 K,  $\text{pH}=9.3$ , 1 gramo de sólido/ $\text{dm}^3$  y  $\text{NaCl}$  0.1 M (A),  $10^{-3}$  M (B),  $10^{-4}$  M (C),  $10^{-5}$  M (D),  $10^{-8}$  M (E).

## 2.4-Conclusiones.

Los equilibrios de intercambio estudiados pueden ser descriptos satisfactoriamente utilizando la convención de Gapon; las desviaciones respecto de la idealidad pueden ajustarse con un parámetro de mezcla.

Los modelos de intercambio iónico existentes solamente son capaces de describir el comportamiento de familias de intercambios de igual simetría pero fallan al comparar intercambios de distinta simetría.

Es factible inmovilizar los aniones propuestos utilizando HDL de  $\text{Mg}(\text{II})$  y  $\text{Al}(\text{III})$ , aunque la baja especificidad de las reacciones involucradas hace muy cuestionable la



posibilidad de aplicar este tratamiento en casos de efluentes contaminados de alta salinidad. La presencia de carbonatos, debido a su extraordinaria afinidad por el HDL, compite muy fuertemente con cualquier reacción de intercambio deseada. Su incorporación debe considerarse cuantitativa.

El intervalo de pH de aplicación de este tratamiento tiene ciertas restricciones. A valores menores que 9 y mayores que 4.5, el Mg(II) de la fase sólida se disuelve, lo que afecta directamente la capacidad de intercambio. A valores menores que 4.5, la disolución del sólido es total, con una cinética dependiente de pH. Esta cinética de disolución puede ser acelerada por la presencia de aniones complejantes como el arseniato.

A pH básicos, la competencia del anión oxhidrilo con el cromato y el hexacianoferrato(III) puede ser muy significativa, pero solamente a valores de pH mayores que 11. Para el caso del As(V), conforme aumenta pH, menor es su grado de protonación, por lo que la capacidad máxima de retención disminuye.

En contraposición a este efecto desfavorable, el fenómeno de adsorción en los bordes del HDL contribuye al aumento del número de equivalentes retenidos, aún en condiciones de alta concentración de cloruros. Ambos efectos deben considerarse en el estudio de cualquier intercambio que involucre aniones de un ácido débil.

## 2.5-Referencias.

- (1) Stadler M., Schindler P.W., *Clay Clays Miner.*, **1993**, 41, 3, 288.
- (2) Ookubo A., Ooi K., Hayashi H., *Langmuir*, **1993**, 9, 1418.
- (3) Allada R.K., Navrotsky A., Berbeco H.T., Casey W. H., *Science*, **2002**, 296, 721.
- (4) Tichit D., Bennani M.N., Figueras F., Ruiz J.R., *Langmuir*, **1998**, 14, 2086.
- (5) Scheckel K.G., Scheinost A.C., Ford R.G., Sparks D., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2000**, 64, 16, 2727.
- (6) Legrouri A., Badreddine M., Barroug A., de Roy A., Besse J.P., *J. Mat. Sci. Letters*, **1999**, 18, 1077.
- (7) Nriagu J.O., *Arsenic in the Enviroment*, Vol. 26 Wiley Series in Advances in Environmental Science and Technology.
- (8) Baes C.F.Jr., Mesmer R.E., *The Hydrolisys of Cations*, **1976**, Wiley, New York.
- (9) Biškup B., Suboc B., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2000**, 2, 4728.
- (10) Bothe J.W., Brown P.W., *Environ. Sci. Technol.*, **1999**, 33, 3806.

- (11) Ladeira A.C.Q., Proceedings of "5th Southern Hemisphere Meeting on Mineral Technology", 1998, 265.
- (12) Fryxell G.E., Liu J., Hauser T.A., Nie Z., Ferris F., Mattigod S., Gong M., Hallen R.T., *Chem. Mater.*, 1999, 11, 2148.
- (13) Pierce M.L., Moore C.B., *Environ. Sci. Technol.*, 1980, 14, 2, 214.
- (14) Fendorf S., Eick M. J., Grossl P., Sparks D.L., *Environ. Sci. Technol.*, 1997, 31, 315.
- (15) Raven K.P., Jain A., Loeppert R.H., *Environ. Sci. Technol.*, 1998, 32, 344.
- (16) Jain A., Raven K.P., Loeppert R.H., *Environ. Sci. Technol.*, 1999, 33, 1179.
- (17) Su C., Puls R.W., *Environ. Sci. Technol.*, 2001, 35, 1487.
- (18) Su C., Puls R.W., *Environ. Sci. Technol.*, 2001, 35, 4562.
- (19) Kovanda F., Kováčsová E., Koloušek D., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1999, 64, 1517.
- (20) *Toxicological Review of Hexavalent Chromium*, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, 1998.
- (21) Châtelet L., Bottero J.Y., Yvon J., Bouchelaghem A., *Colloids and Surf.*, 1996, 111, 167.
- (22) Houri B., Legrouri A., Barroug A., Forano C., Besse J.P., *J. Chim. Phys.*, 1999, 96, 45.
- (23) Meeussen J.C.L., Keizer M.G., de Haan F.A.M., *Environ. Sci. Technol.*, 1992, 26, 511.
- (24) Miyata S., Hirose T., *Clay Clays Miner.*, 1978, 26, 441.
- (25) Holgado M.J., Rives V., Sanromán M.S., Malet P., *Solid State Ionics*, 1996, 92, 273.
- (26) Hansen H.C.B., Koch C.B., *Clay Clays Miner.*, 1994, 42, 170.
- (27) Idemura S., Susuki E., Ono Y., *Clay Clays Miner.*, 1989, 6, 553.
- (28) Bocclair J.W., Braterman P.S., Brister B.D., Wang Z., Yarberry F., *J. Solid State Chem.*, 2001, 161, 249.
- (29) [www.epa.gov/safewater/mcl.html](http://www.epa.gov/safewater/mcl.html)
- (30) Mc.Bride M.B., *Environmental Chemistry of Soils*, 1994, Oxford University Press.
- (31) Sposito G., *The Thermodynamics of Soil Solutions*, 1981, Oxford Science Publications.
- (32) Gaines G.L.Jr., Thomas H.C., *J. Chem. Phys.*, 1953, 21, 4, 714.
- (33) Barrer R.M., Klinowski J., *J. C. S. Faraday I*, 1974, 2080.
- (34) Tanaka Y., Tsuji M., Tamaura Y., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000, 2, 1473.



- (35) Barrer R.M., Townsend R.P., *J. C. S. Faraday I*, 1976, 661.
- (36) Barrer R.M., Townsend R.P., *J. C. S. Faraday I*, 1976, 2650.
- (37) Eiesenman G., *Biophys. J.*, 1962, 2, 259.
- (38) Sherry H.S., *J. Phys. Chem.*, 1966, 70, 4, 1158.
- (39) Miyata S., *Clay Clays Miner.*, 1983, 31, 4, 305.
- (40) Israëli Y., Taviot-Gueho C., Besse J.P., Morel J.P., Morel-Desrosiers N., *Dalton*, 2000, 791.
- (41) Legrouri A., Badreddine M., Barroug A., de Roy A., Besse J.P., *J. Mat. Sci. Letters*, 1999, 18, 1077.
- (42) Costantino U., Coletti N., Nocchetti M., Gaetano G., Elisei F., *Langmuir*, 1999, 15, 4454.
- (43) Costantino U., Coletti N., Nocchetti M., Aloisi G.G., Elisei F., Latterini L., *Langmuir*, 2000, 16, 10351.
- (44) Ookubo A., Ooi K., Tani F., Hayashi H., *Langmuir*, 1994, 10, 407.
- (45) Bohem H.P., Steinle J., Vieweger C., *Angew. Chem.*, 1977, 89, 259.
- (46) Fogg A.M., Dunn J.S., Shyu S.G., Cary D.R., O'Hare D., *Chem. Mater.*, 1998, 10, 351.
- (47) Fogg A.M., Dunn J.S., O'Hare D., *Chem. Mater.*, 1998, 10, 356.
- (48) Lixu L., Millange F., Walton R.I., O'Hare D., *J. Mater. Chem.*, 2000, 10, 1881.
- (49) Lixu L., Vijayan P., O'Hare D., *J. Mater. Chem.*, 2001, 11, 3276.
- (50) Shannon R.D., *Acta Crystallorg.*, 1976, A32, 715.
- (51) Pauling L., *The Nature of the Chemical Bond*, 3<sup>rd</sup> Edition, Cornell University Press, Ithaca, NY, 1960.
- (52) Marcus Y., *Ion Solvation*, Wiley, NY 1985 (Table 5.10).
- (53) Khaldi M., De Roy A., Chaouch M., Besse J.P., *J. Solid State Chem.*, 1997, 130, 66.
- (54) Scavetta E., Berretoni M., Giorgetti M., Tonelli D., *Electrochimica Acta*, 2002, 47, 2451.
- (55) Sherry H.S., *J. Phys. Chem.*, 1968, 72, 12, 4086.
- (56) Olson D.H., Sherry H.S., *J. Phys. Chem.*, 1968, 72, 12, 4095.
- (57) Iyi N., Kurashima K., Fujita T., *Chem. Mater.*, 2002, 14, 583.
- (58) Kaneyoshi M., Jones W., *Chem. Phys. Letters*, 1998, 296, 183.

- (59) Newman S.P., Williams S.J., Coveney P.V., Jones W., *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 6710.
- (60) Fogg A.M., Rohl A.L., Parkinson G.M., O'Hare D., *Chem. Mater.*, **1999**, 11, 1194.
- (61) Hou X., Kirkpatrick R.J., *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 1890.
- (62) Randall S.R., Sherman D.M., Vala Ragnarsdottir K., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2001**, 67, 15, 1015.
- (63) Blesa M.A., Weisz A.D., Morando P.J., Salfity J.A., Magaz G.E., Regazzoni A.E., *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 196, 31.
- (64) Stumm W., *Chemistry of the Solid-Water Interface*, Wiley-Interscience, New York, 1992.
- (65) Dzombak D.A., Morel F.M.M., *Surface Complexation Modeling, Hydrous Ferric Oxide*, John Wiley & Sons, 1990.
- (66) Blesa M.A., Morando P.J., Regazzoni A.E., *Chemical Dissolution of Metal Oxides*, CRC Press.
- (67) Stumm W., Kummert R., Sigg L., *Croat. Chem. Acta* **1980**, 53, 291.
- (68) Kummert R., Stumm W., *J. Colloid Interface Sci.*, **1980**, 75, 373.
- (69) Sigg L., Stumm W., *Colloid Surf.*, **1981**, 2, 101.
- (70) Blesa M.A., Regazzoni A.E., Maroto A.J.G., *Mat. Sci. Forum*, **1988**, 29, 31.
- (71) Regazzoni A.E., Mandelbaum P., Matsuyoshi M., Schiller S., Bilmes S.A., Blesa M.A., *Langmuir*, **1998**, 14, 868.
- (72) Weisz A.D., *Interacción de TiO<sub>2</sub> con Carboxilatos Acuosos*, **2001**, Tesis Doctoral, Universidad de Buenos Aires.
- (73) Regazzoni A.E., Blesa M.A., Maroto A.J.G., *J. Colloid Interface Sci.*, **1988**, 122, 315.
- (74) Blesa M.A., Maroto A.J.G., Regazzoni A.E., *J. Colloid Interface Sci.*, **1990**, 140, 287.
- (75) Hiemstra T., van Riemsdijk W.H., Bolt G.H., *J. Colloid Interface Sci.*, **1989**, 133, 91.
- (76) Hiemstra T., de Wit J.C.M., Van Riemsdijk W.H., *J. Colloid Interface Sci.*, **1989**, 133, 105.
- (77) Hiemstra T., van Riemsdijk W.H., *Colloids Surf.*, **1991**, 59, 7.
- (78) Rodríguez R.R., Blesa M.A., Regazzoni A.E., *J. Colloid Interface Sci.*, **1996**, 177, 122.
- (79) Müller B., Sigg L., *J. Colloid Interface Sci.*, **1992**, 148, 517.
- (80) James R.O., Stiglich P.J., Healy T.W., *Disc. Faraday Soc.*, **1975**, 59, 142.



- (81) James R.O., Healy T.W., *J. Colloid Interface Sci.*, 1972, 40, 65.
- (82) Matsuyoshi M., comunicación privada.
- (83) Raven K.P., Jain A., Loeppert R.H., *Environ. Sci. Technol.*, 1999, 33, 1179.
- (84) Jain A., Raven K.P., Loeppert R.H., *Environ. Sci. Technol.*, 1999, 33, 3696.
- (85) Stanford R., *Environ. Sci. Technol.*, 1999, 33, 3695.
- (86) Gao Y., Mucci A., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2001, 65, 14, 2361.
- (87) Fendorf S., Eick M., Grossl P.R., Sparks D.L., *Environ. Sci. Technol.*, 1997, 31, 315.
- (88) Grossl P.R., Eick M., Sparks D.L., Goldberg S., Ainsworth C.C., *Environ. Sci. Technol.*, 1997, 31, 321.
- (89) Waychunas G.A., Rea B.A., Fuler C.C., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1993, 57, 2251.
- (90) Waychunas G.A., Rea B.A., Davis J.A., Fuler C.C., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995, 59, 3655.
- (91) Sun X., Doner H.E., *Soil Sci.*, 1996, 161, 12, 865.
- (92) Huang C., Cheng W.P., *J. Colloid Interface Sci.*, 1997, 188, 270.
- (93) Cheng W.P., Huang C., Pan J.R., *J. Colloid Interface Sci.*, 1999, 204, 213.
- (94) Bruyère V.I.E., *Disolución de magnetita por transferencia de iones Fe(III) y por transferencia electrónica en complejos superficiales*, 1987, Tesis Doctoral, Universidad de Buenos Aires.
- (95) Forlano P., *Propiedades de compuestos binucleares puenteados por cianuro*, 1998, Tesis Doctoral, Universidad de Buenos Aires.
- (96) Cavani F., Trifiro F., Vaccari A., *Catal. Today*, 1991, 11, 173.
- (97) Tichit D., Bennani M.N., Figueras F., Ruiz J.R., *Langmuir*, 1998, 14, 2086.
- (98) Rajamathi M., Kamath P.V., Seshadri R., *J. Mater. Chem.*, 2000, 10, 503.
- (99) Ehlsissen K., Delahaye-Vidal A., Genin P., Figlarz M., Willmann P., *J. Mater. Chem.*, 1993, 3, 883.
- (100) Del Arco M., Rives V., Trujillano R., Malet P., *J. Mater. Chem.*, 1996, 6, 1419.
- (101) Labajos F.M., Rives V., *Inorg. Chem.*, 1996, 35, 5313.
- (102) Kukkadapu R.K., Witkowski M.S., Amonette J.E., *Chem. Mater.*, 1997, 9, 417.
- (103) Legrouri A., Badreddine M., Barroug A., de Roy A., Besse J.P., *J. Mat. Sci. Letters*, 1999, 18, 1077.

- (104) Bocclair J.W., Braterman P.S., Brister B.D., Yarberry F., *Chem. Mater.*, 1999, 11, 2199.
- (105) Hsia T.H., Lo S.L., Lin C.F., Lee D.Y., *Colloids and Surf. A*, 1994, 85, 1.
- (106) Constantino V.R.L., Pinnavaia T.J., *Inorg. Chem.*, 1995, 34, 883.
- (107) Miyata S., Okada A., *Clay Clays Miner.*, 1977, 25, 14.
- (108) van der Pol A., Mojet B.L., van de Ven E., de Boer E., *J. Phys. Chem.*, 1994, 98, 4050.
- (109) Xu Z.P., Zeng H.C., *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105, 1743.
- (110) Bish D.L., *Modern Powder Diffraction*, 1989, Bish D.L., Post J.E., Eds. Rev. Mineral., Vol. 20, Mineralogical Society of America, Washington D.C.
- (111) Davis C.W., *Ion association*, 1962, Butterworths, London,.
- (112) Blesa M.A., Borghi E., Morando P.J., *Langmuir*, 1991, 7, 1652.
- (113) Ali M.A., Dzombak D.A., *Environ. Sci. Technol.*, 1996, 30, 4, 1061.
- (114) Dos Santos Alfonso M., Stumm W., *Langmuir*, 1992, 8, 1671.
- (115) Hunter B., *Zeta Potential in Colloid Science*, 1981, Academic Press, New York.
- (116) Yao K., Taniguchi M., Nakata M., Yamagishi A., *J. Electroanal. Chem.*, 1998, 458, 249.
- (117) Yao K., Taniguchi M., Nakata M., Takahashi M., Yamagishi A., *Langmuir*, 1998, 14, 2410.
- (118) Baes C.F.Jr., Mesmer R.E., *The Hydrolysis of Cations*, 1976, Wiley, New York.
- (119) Martell A.E., "Coordination Chemistry", vol. II, ACS monograph 174.

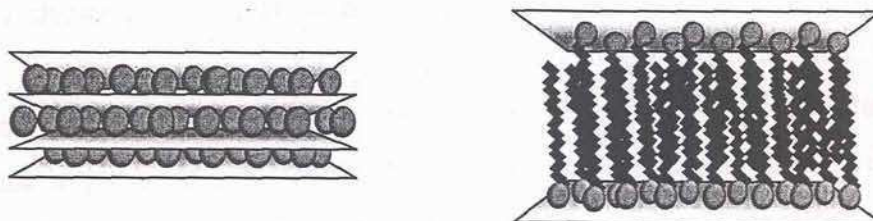


## Capítulo 3

### *Organo-hidrotalcitas: sorción de moléculas orgánicas*

#### 3.1-Introducción.

El interés en ciencia de materiales por compuestos híbridos, i.e., moléculas orgánicas inmovilizadas en matrices inorgánicas, o viceversa, crece día a día. Estos materiales no sólo permiten sacar provecho de las propiedades individuales de cada uno de sus componentes, sino que además presentan características novedosas que los hacen especialmente atractivos.<sup>1</sup> Dentro de este grupo se encuentran los compuestos laminares híbridos, HDLs y arcillas cuyos espacios interlaminares han sido “funcionalizados” o “derivatizados” mediante la intercalación de iones orgánicos de cadena larga; la Fig. 3.1 muestra un esquema de la estructura de un HDL híbrido y la compara con la de su análogo inorgánico. Históricamente, los primeros esfuerzos estuvieron centrados en el estudio de las organo-arcillas, pero el interés por los organo-HDLs ha aumentado notablemente en la última década,<sup>2</sup> ya que estos últimos sistemas permiten *escoger* la naturaleza de los cationes que constituyen el esqueleto inorgánico, modular la densidad de carga de las láminas (dentro de ciertos límites) e intercalar una gran variedad de aniones orgánicos,<sup>3,4</sup> incluyendo aminoácidos.<sup>5,6</sup> Esto ofrece la posibilidad de adecuar y optimizar las propiedades de los HDLs híbridos.



**Figura 3.1.** Representación de un HDL intercalado con un anión inorgánico esférico (*izquierda*) y con un detergente lineal (*derecha*). Tanto los aniones inorgánicos como las cabezas aniónicas se representan con esferas.



Los procedimientos de síntesis de estos sólidos laminares híbridos (SLHs) dependen de la naturaleza del sólido de partida. En el caso de las arcillas, éstos se basan esencialmente en reacciones de intercambio iónico, donde los cationes interbasales son reemplazados por cationes de amonio cuaternario,  $\text{NR}_4^+$ . En el caso de los HDLs, las posibilidades de síntesis aumentan. Los métodos más usuales de síntesis de HDLs híbridos fueron recopilados por Carlino *et al.*,<sup>2</sup> e incluyen: intercambio aniónico,<sup>7-9</sup> intercalación durante la precipitación del HDL,<sup>10,11</sup> intercalación durante reacciones de reconstrucción,<sup>2</sup> e intercalación en medios fundidos.<sup>12</sup>

Los compuestos laminares híbridos, estén éstos basados en HDLs o arcillas, comparten los campos de aplicación, particularmente cuando se busca aprovechar las características de sus entornos lipofílicos. Por su potencial aplicación en procesos de saneamiento de efluentes o cursos de agua, varios trabajos se han centrado en el estudio de la partición de solutos orgánicos en sistemas SLH/agua;<sup>13-16</sup> incluso, se ha estudiado la biodegradación de los compuestos inmovilizados.<sup>17</sup> En lo que respecta a las aplicaciones ambientales, cuando se habla de la remoción de contaminantes inorgánicos, en general se trata de una familia relativamente pequeña de especies. Puntualmente se hace referencia a las especies solubles típicas que presenta el elemento en cuestión (por ejemplo  $\text{CrO}_4^{2-}$ , para el elemento cromo). Sin embargo, cuando se trata el problema de los efluentes contaminados con moléculas orgánicas neutras, nos enfrentamos a una familia de compuestos tan vasta que, inclusive, se incrementa día a día. Por esta razón es común ver que, para evaluar la performance de un determinado agente de remoción, se utilizan solutos modelo más bien típicos, cuyos parámetros fisicoquímicos se encuentran disponibles. Una extensa recopilación sobre estos aspectos se encuentra en el texto de Schwarzenbach *et al.*<sup>18</sup>

Para nuestro trabajo se escogieron dos solutos orgánicos aromáticos neutros, el nitrobenceno y el tolueno, que son similares en dimensión y geometría pero tienen polaridades (solubilidades) diferentes.

Dejando de lado lo que concierne a los intereses estrictamente ambientales, la partición de solutos en sistemas SLH/solución también fue estudiada por sus potenciales aplicaciones analíticas. Los organo-HDLs permiten separar mezclas de isómeros,<sup>19,20</sup> y se ha propuesto su uso como fase estacionaria en cromatografía de exclusión<sup>21,22</sup> y gaseosa.<sup>23</sup>

Los entornos lipofílicos de los SLHs pueden actuar como *nanoreactores*. En ellos se ha logrado la fotodimerización de carboxilatos insaturados,<sup>24</sup> reacción para la cual se logró modular la estereoselectividad cambiando la densidad de carga de las láminas del HDL.<sup>25</sup>



Así, la polimerización de monómeros incorporados en los entornos lipofílicos de los SLHs ofrece un excelente camino para la síntesis de nuevos materiales compuestos.<sup>26-30</sup>

### 3.1.1-Objetivos.

El objetivo de este capítulo es evaluar la capacidad de sorción<sup>#</sup> de moléculas orgánicas neutras de un HDL híbrido, HT(DS), de fórmula  $Mg_{1-x}Al_x(OH)_2(C_{12}H_{23}OSO_3)_x \cdot mH_2O$ . Caracterizar el fenómeno de expansión de la estructura por la incorporación de sustratos orgánicos. Describir el fenómeno de incorporación de solutos neutros en el seno del HT(DS). Analizar la potencial aplicación de este material en el tratamiento de efluentes.

### 3.1.2-Estructura de HDLs híbridos.

El espaciado interbasal de los organo-HDLs, ahora indexado como la distancia  $d_{001}$ , depende de las características de la cadena hidrocarbonada del anión anfifílico intercalado. En el caso de aniones de cadena lineal, es la longitud de la cadena la que determina el valor de  $d_{001}$ . Kopka *et al.*,<sup>31</sup> mostraron que la variación de los espaciados interbasales de los miembros de la familia  $Zn_2Cr(OH)_6(C_nH_{2n+1}OSO_3)$ , con  $6 \leq n \leq 18$ , puede representarse a través de la expresión 3.1:

$$d_{001}/\text{\AA} = 9.7 + 1.27 n \text{ sen } \alpha \quad (3.1)$$

donde  $\alpha$  es el ángulo de inclinación de la cadena con respecto a las láminas brucíticas, el valor 1.27 es distancia característica del enlace carbono-carbono, y el término constante engloba al tamaño del grupo sulfato, a las distancias cabeza-lámina, cola-lámina, y al espesor de la lámina.

Estos autores mostraron además que el ángulo de inclinación que adoptan las cadenas depende fuertemente del grado de hidratación de las láminas; en el caso de sólidos totalmente deshidratados  $\alpha = 56^\circ$ , mientras que las cadenas son prácticamente perpendiculares a las láminas hidratadas. Estos cambios tan marcados de inclinación son explicados en base a impedimentos estéricos: el empaquetamiento de las moléculas de agua y de las cabezas de los aniones sobre la lámina hace que el sulfato apoye sólo dos de sus tres oxígenos.

<sup>#</sup> En este capítulo, la palabra sorción se usa para describir la inmovilización de los solutos en el sólido. Sin embargo, en la bibliografía, procesos similares se describen bajo términos como adsorción o adsolubilización (adsorción + solubilización).



Esta descripción, basada en consideraciones geométricas, también da cuenta de los espesores interbasales de una variedad HDL de Zn(II)-Cr(III), Zn(II)-Al(III) y Mg(II)-Al(III) derivatizados con ácidos grasos lineales,<sup>32</sup> así como de los espesores interbasales de sales básicas dobles, sustituidas con aniones sulfónicos.<sup>33</sup>

La descripción anterior sugiere que las cadenas adoptan una configuración del tipo bicapa, similar a los arreglos que toman en las micelas planas, donde las cadenas están interdigitadas. Estudios IR confirmaron esta presunción; midiendo la posición de la banda asignada al bending de los grupos  $-\text{CH}_2$ , Clearfield *et al.*<sup>10</sup> concluyeron que las colas del  $\text{DS}^-$  se ordenan formando arreglos muy similares a los característicos de la fase hexagonal de  $\text{Na}(\text{DS})$ .<sup>34</sup> En principio, el empaquetamiento de las colas debe depender de la composición de las láminas brucíticas, y de su distribución de carga. En el caso de HDLs con láminas de composición  $\text{Me}(\text{II})_{0.67}\text{Me}(\text{III})_{0.33}(\text{OH})_2$ , como los estudiados por Clearfield *et al.*<sup>10</sup> y Kopka *et al.*,<sup>31</sup> es muy posible que los centros  $\text{Me}(\text{III})$  formen una superestructura hexagonal.<sup>35,36</sup> Desafortunadamente, no existen ejemplos que permitan ilustrar hasta qué punto la composición de las láminas brucíticas modifica la interdigitación de las cadenas. No obstante, los resultados publicados por Leroux *et al.*<sup>37</sup> ofrecen evidencias indirectas de que las cadenas ganan fluidez a medida que la densidad de carga de las láminas disminuye;<sup>1</sup> estos autores mostraron que la distancia  $d_{001}$  de los organo-HDLs  $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_6(\text{DS})_x \cdot m\text{H}_2\text{O}$  aumenta con  $x$ , tendencia que se contrapone a la variación de  $\alpha$  que cabría esperar.

### 3.1.3-Expansión del espaciado interbasal de HDLs híbridos.

La solubilización de solutos dentro del entorno lipofílico de los organo-HDLs puede alterar el grado de interdigitación de las cadenas del anión anfifílico intercalado, y así modificar sus espaciados interbasales. Este efecto depende de la naturaleza del soluto solubilizado. Los solutos polares, que interactúan fuertemente con los oxhidrilos de las láminas brucíticas, no parecen afectar la interdigitación de las cadenas, pero sí modifican la distancia  $d_{001}$ ; el ejemplo del agua, ya mencionado, es un caso extremo. Boehm *et al.*<sup>38</sup> caracterizaron la expansión del espacio interbasal de  $\text{Zn}_2\text{Cr}(\text{OH})_6\text{DS}$  en función del tamaño de los alcoholes normales solubilizados en este organo-HDL. Más recientemente, Kopka *et*

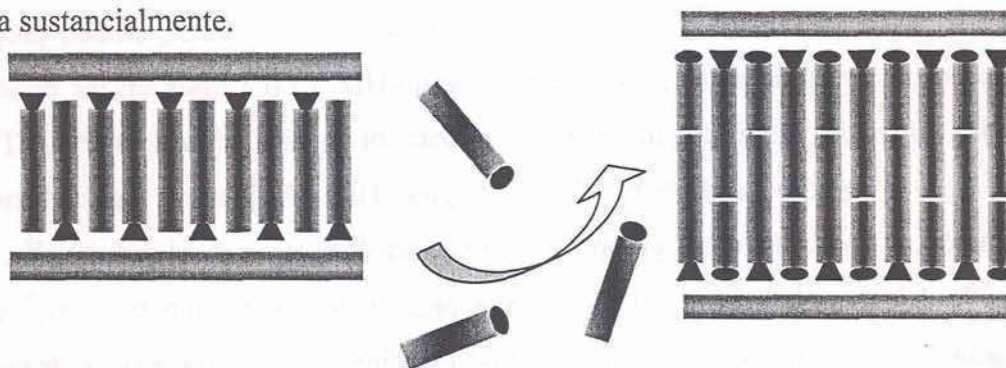
<sup>1</sup> A diferencia de los HDLs inorgánicos, las fuerzas que sostienen la estructura laminar de los organo-HDLs dependen fuertemente de la naturaleza del anión intercalado. En el caso de dianiones, éstas son electrostáticas, pero en el caso de monoaniones, como el  $\text{DS}^-$ , son las interacciones cadena-cadena las que mantienen unidas las láminas. Así, cualquier perturbación que las modifique deberá redundar en un cambio del espaciado interbasal del organo-HDL.



*al.*<sup>31</sup> extendieron este estudio a las familias  $\text{Zn}_2\text{Cr}(\text{OH})_6(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OSO}_3) \cdot \text{C}_{n'}\text{H}_{2n'+1}\text{OH}$ , con  $6 \leq n \leq 18$  y  $6 \leq n' \leq 18$ , y encontraron que la expansión puede describirse como

$$d_{001}/\text{\AA} = 11.9 + 1.27 (n + n') \sin \alpha \quad (3.2)$$

con  $\alpha \approx 70^\circ$ . El término constante incluye ahora las distancias cola-cola y lámina-OH. Esta dependencia del espacio interbasal indica que las cadenas elongadas del anión anfifílico y del alcohol forman un arreglo alternado (Fig. 3.2), donde el grado de interdigitación no se modifica sustancialmente.



**Figura 3.2** Esquema del arreglo interlaminar del organo-HDL  $\text{Zn}_2\text{Cr}(\text{OH})_6(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OSO}_3) \cdot \text{C}_{n'}\text{H}_{2n'+1}\text{OH}$ ; la cabeza angular distingue al anión  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OSO}_3^-$ .

Es interesante destacar la concordancia que muestran los resultados de Boehm *et al.*<sup>38</sup> y los de Kopka *et al.*,<sup>31</sup> especialmente porque los grados de hidratación de los  $\text{Zn}_2\text{Cr}(\text{OH})_6\text{DS} \cdot m\text{H}_2\text{O}$  de partida son muy diferentes; en el último caso,  $m = 0$ . Esto sugiere que el alcohol expulsa a las moléculas de agua que forman puentes hidrógeno con los oxhidrilos de la lámina, un proceso favorecido por las interacciones entre las cadenas del alcohol y del detergente.

### 3.1.4-Delaminación de HDLs híbridos.

Cuando un organo-HDL es suspendido en un solvente no polar, o muy poco polar, las moléculas del solvente pueden penetrar el entorno lipofílico del sólido solvatando las cadenas del anión anfifílico intercalado y modificando su interdigitación. En el caso en que la solvatación sea de tal magnitud que se pierdan las interacciones entre cadenas, el sólido se delaminará. La delaminación de HDLs híbridos es un fenómeno poco conocido, y sólo recientemente se han presentado los primeros ejemplos. Adachi-Pagano *et al.*<sup>37,39</sup> pudieron delaminar los organo-HDLs  $\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{DS} \cdot m\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Zn}_2\text{Cr}(\text{OH})_6\text{DS} \cdot m\text{H}_2\text{O}$  después de tratarlos con butanol a reflujo a  $120^\circ\text{C}$  durante 16 hs; la dispersión resultante es translúcida y estable. Esta aparente contradicción con los resultados de Kopka *et al.*<sup>31</sup> y de Boehm *et al.*,<sup>38</sup> presentados en sección anterior, surge de las diferentes condiciones experimentales que

fueron exploradas; en el caso de Kopka *et al.*, el sólido fue tratado con los alcoholes durante 48 hs a 65 °C. Si se tiene en cuenta que los sistemas delaminados deben ser visualizados como soluciones verdaderas de macromoléculas, donde las partículas del soluto son las láminas brucíticas rodeadas por aniones anfífilicos (en un número tal que satisfaga la electroneutralidad), el origen de la discrepancia resulta evidente.<sup>39</sup>

Adachi-Pagano *et al.*<sup>39</sup> indicaron que solventes como metanol, etanol, propanol y hexano, son inadecuados para delaminar los organo-HDLs (al menos en las condiciones exploradas por ellos), mientras que pentanol y hexanol dan soluciones estables. También notaron que el grado de hidratación del organo-HDL influye marcadamente la delaminación, y que existe un grado de hidratación óptimo, que es intermedio.<sup>37</sup> Otro ejemplo de delaminación de organo-HDLs fue presentado por Hibino y Jones,<sup>40</sup> quienes informaron la delaminación del HDL Mg-Al(glicina) en formamida a temperatura ambiente.

La facultad de delaminar HDLs abre una puerta muy atractiva a la síntesis química, ya que brinda la posibilidad de preparar un vasto abanico de materiales autoensamblados y puede dar origen a un sinnúmero de materiales laminares novedosos.<sup>41</sup> Un ejemplo en este sentido es la síntesis de  $[\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6]_{(1-x)}[\text{Zn}_2\text{Cr}(\text{OH})_6]_x\text{DS}.m\text{H}_2\text{O}$  a partir de la mezcla de soluciones de los organo-HDLs delaminados.<sup>37</sup>

### 3.1.5-Partición en sistemas SLH/solución acuosa.

La partición de solutos en los sistemas SLH/agua es análoga a la distribución de solutos en sistemas micelares, y está gobernada por los mismos factores. La constante de partición se define como:

$$K = a_m/a_{aq} \quad (3.3)$$

donde  $a_{aq}$  y  $a_m$  son las actividades del soluto en la fase acuosa, y en el entorno micelar, respectivamente. La constante con acceso experimental es, sin embargo,

$$Q = C_m/C_{aq} \quad (3.4)$$

La concentración en la fase micelar,  $C_m$ , está dado por

$$C_m = n_m/V_m \quad (3.5)$$

donde  $n_m$  el número de moléculas de soluto solubilizadas en la fase micelar, y  $V_m$  es el volumen de esta fase. En el caso de los sistemas micelares, propiamente dichos,  $V_m$  es una función compleja de la concentración de los iones anfífilicos en el sistema, de la concentración de contraiones, y de la temperatura.<sup>42,43</sup> En el caso de los sólidos laminares

<sup>39</sup> La solubilidad de  $\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{DS}.m\text{H}_2\text{O}$  en n-butanol depende de la temperatura.



híbridos, el volumen del espacio lipofílico interlaminar,  $V_{\text{int}}$ , está esencialmente definido por el empaquetamiento de las cadenas hidrofóbicas del sólido; tanto  $V_m$  como  $V_{\text{int}}$ , son afectados por el grado de solubilización del soluto.

Otra diferencia que distingue los SLHs dispersos en agua de los sistemas micelares es la labilidad que presentan los últimos; mientras que las micelas intercambian iones surfactantes con la solución acuosa, los SLHs no lo hacen. Esta diferencia es consecuencia de la restricción impuesta por la electroneutralidad de SLHs.

La partición de solutos orgánicos neutros en los sistemas SLH/agua fue estudiada con particular énfasis en las bentonitas parcial o totalmente sustituidas con mezclas de detergentes de amonio cuaternario.<sup>13</sup> En un tratamiento fenomenológico, la partición fue descrita mediante isothermas de Freundlich

$$\Gamma = k C_{\text{aq}}^n \quad (3.6)$$

Por ejemplo, la sorción de benceno sobre bentonita con un 40% de benciltrietilamonio (BTA) sufre una modificación notable según la cantidad de dodeciltrimetilamonio (DDTA) que se incorpore. Los perfiles de las isothermas son desacelerados ( $n=0.3$ ), cuando el DDTA está en baja proporción (0-20%). Al subir la proporción de DDTA al 40% el comportamiento es cuasi lineal (partición,  $n \cong 1$ ); se observan isothermas de tipo III ( $n=1.3$ ), cuando hay un 60 % de DDTA. Un comportamiento similar se observa con solutos como el  $\text{CCl}_4$  o el tricloroeteno. A grandes rasgos se puede generalizar que al aumentar el grado de sustitución del detergente lineal en el sólido y/o la longitud de la cadena alifática principal del mismo, mayor es el valor de  $n$ .<sup>14,15</sup>

Esumi *et al.*<sup>44</sup> observaron que la cantidad de 2-naftol que se fija al HDL aumenta conforme se incrementa el contenido de DS en la fase sólida. Este fenómeno también se observó en Laponitas funcionalizadas con detergentes de amonio cuaternario.<sup>45</sup>

Yuo *et al.*<sup>46</sup> evaluaron la capacidad de sorción de 1,2,4-triclorobenceno y 1,1,1-tricloroetano sobre hidrotalcitas funcionalizadas con diversos detergentes sulfónicos lineales. Trabajando con concentraciones de equilibrio bajas (menores al 3.5 % de saturación), obtuvieron isothermas de partición, con afinidades idénticas a las que predice el coeficiente de partición octanol-agua de los solutos estudiados.

Un fenómeno emparentado a la partición en sistemas SLH/agua es la *adsolubilización* de solutos no polares en películas (admicelas) de iones tensioactivos adsorbidos sobre sólidos dispersos en medios acuosos.<sup>47</sup> De todas formas, en este caso, se trata de un proceso estrictamente superficial.



### 3.2-Experimental.

#### 3.2.1-Síntesis de $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2(\text{DS})_x \cdot m\text{H}_2\text{O}$ .

El procedimiento de síntesis es una leve modificación del presentado en el Cap. 2. Este se detalla a continuación: se gotean 200 mL de una solución 0.57 M en  $\text{AlCl}_3$  y 1.43 M en  $\text{MgCl}_2$  sobre 200 mL de una solución 1.14 M de  $\text{Na}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4)$ ,  $(\text{Na}(\text{DS}))$ ,<sup>2</sup> de pH 10, el que se mantiene constante mediante el agregado de  $\text{NaOH}$  5 M. Esta operación se realiza con agitación constante y bajo atmósfera de  $\text{N}_2$  para minimizar la incorporación de carbonato en el HDL. Luego, la suspensión se mantiene a 60 °C durante 6 horas para mejorar la cristalinidad del sólido. Las aguas madres se separan por centrifugación a 4000 rpm, y el sólido se lava 5 veces con agua bidestilada. Para remover el posible exceso de  $\text{Na}(\text{DS})$  que haya podido quedar solubilizado en el entorno lipofílico de la organo-hidrotalcita,<sup>10</sup> el sólido se lava con etanol 96° en un aparato Soxhlet durante 24 hs. Finalmente se seca en estufa a 65 °C durante una noche.

#### 3.2.2-Expansión del espacio interbasal.

La expansión del espaciado interbasal producida por la incorporación de  $\text{CCl}_4$ , tolueno y  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,<sup>3</sup> en el seno del entorno lipofílico de la organo-hidrotalcita fue determinada por PXRD. Los experimentos se realizaron del siguiente modo: 0.1 g del sólido se mezclan con un exceso del solvente, se deja equilibrar durante 6 hs a temperatura ambiente, y se centrifuga. El gel decantado se dispone en un portamuestras de aluminio, que se cubre con un film delgado de Teflón® para evitar la evaporación, y se registra el difractograma.

La reversibilidad de la expansión fue seguida dejando evaporar el solvente. Para lo que se retiró el film y se registraron difractogramas a intervalos de tiempo regulares; cada difractograma cubrió el intervalo  $1.5 \leq 2\theta \leq 6$  en un lapso de 8 min. En todos los casos se utilizaron rendijas de 0.1 mm, que minimizan la señal de fondo (haz transmitido), y radiación  $\text{Cu K}_\alpha$  filtrada por grafito ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ).

<sup>2</sup> La concentración micelar crítica del dodecilsulfato de sodio es  $8.0 \times 10^{-3}$  M.

<sup>3</sup> Dado que el etanol es el más seguro de los alcoholes, sólo se investigó el efecto que este alcohol produce sobre la organo-hidrotalcita. El resultado, esperable por cierto, fue que la capacidad de sorción de etanol de la organo-hidrotalcita es mucho menor que la nuestra.



### 3.2.3-Isotermas de sorción.

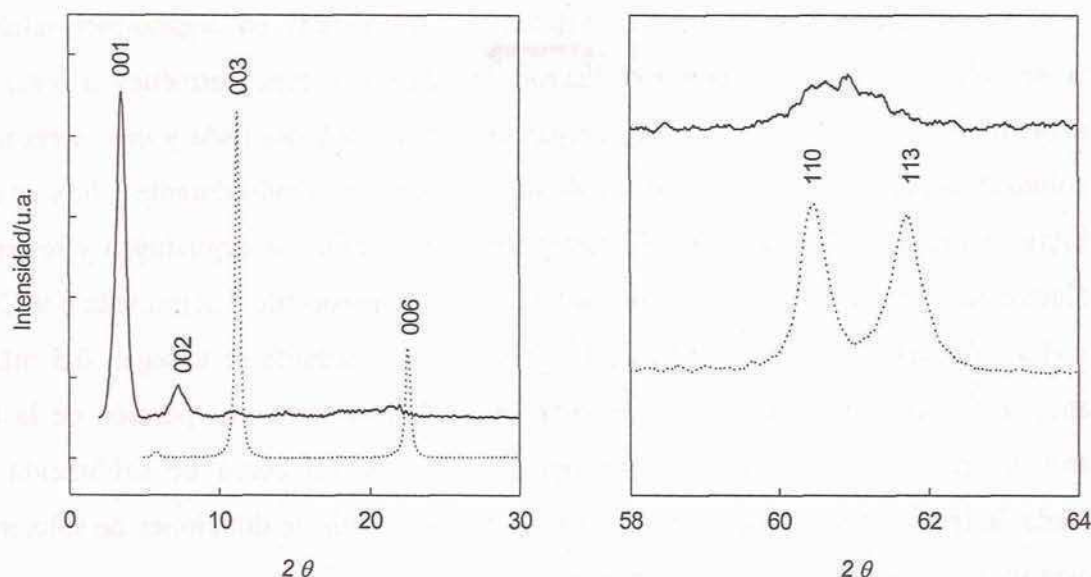
Los experimentos de sorción de tolueno y nitrobenceno en organo-hidrotalcita a partir de soluciones acuosas fueron realizados en tubos con tapa hermética a rosca del siguiente modo: sobre 0.1 g de sólido se agregan 10 g de agua bidestilada y una cierta masa del soluto orgánico. Se mezcla con ayuda de un baño de ultrasonido durante 1 h, y se deja equilibrar por espacio de 4 hs a 298 K. Posteriormente los tubos se centrifugan y se separa la solución acuosa. La concentración de tolueno y nitrobenceno fue determinada por CGL. Para ello sobre una muestra (3 mL) de la solución sobrenadante se agregan 0.5 mL de hexano, se mezcla vigorosamente, y después de ca. 1 h se toma una porción de la fase hexano, la que se inyecta en un cromatógrafo de gases. La curva de calibración fue realizada de igual modo, usando estándares preparados a partir de diluciones de soluciones acuosas saturadas de tolueno y nitrobenceno.

## 3.3-Resultados y discusión.

### 3.3.1-Formación de organo-HDLs por coprecipitación en dispersiones micelares.

#### 3.3.1.1-Characterización de $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2(\text{DS})_x \cdot m\text{H}_2\text{O}$ .

La fórmula de la organo-hidrotalcita sintetizada, determinada por análisis elemental, es  $\text{Mg}_{0.71}\text{Al}_{0.29}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.015}(\text{DS})_{0.26} \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$ . La relación  $\text{Mg(II)}:\text{Al(III)}$  es muy similar a la de la hidrotalcita preparada en idénticas condiciones pero en ausencia de  $\text{Na(DS)}$  (ver Capítulo 2). Nuevamente, el sólido contiene aniones carbonato; su contenido se calcula en base al exceso de carbono respecto al contenido de azufre, ambos medidos por análisis elemental. La Fig. 3.3 presenta el patrón de difracción de la organo-hidrotalcita, que muestra claramente su estructura laminar. El cambio más evidente, si se lo compara con el diagrama de difracción de la hidrotalcita (línea de puntos), es el corrimiento de las reflexiones interbasales, que se desplazan hacia valores de  $2\theta$  menores. El espaciado interbasal de la HT(DS),  $d_{001}$ , es 26 Å, en concordancia con valores previamente informados.<sup>31,48</sup> Esto confirma que los aniones  $\text{DS}^-$  están intercalados en el espacio interlaminar del HDL, y que sus cadenas están interdigitadas (cf. Fig. 3.1). También indica que la naturaleza de las placas brucíticas no influye sobre el espaciado interbasal de los HDLs derivatizados (al menos dentro de ciertos límites), donde  $d_{001}$  está determinado por el tamaño y la orientación del anión anfifílico intercalado.

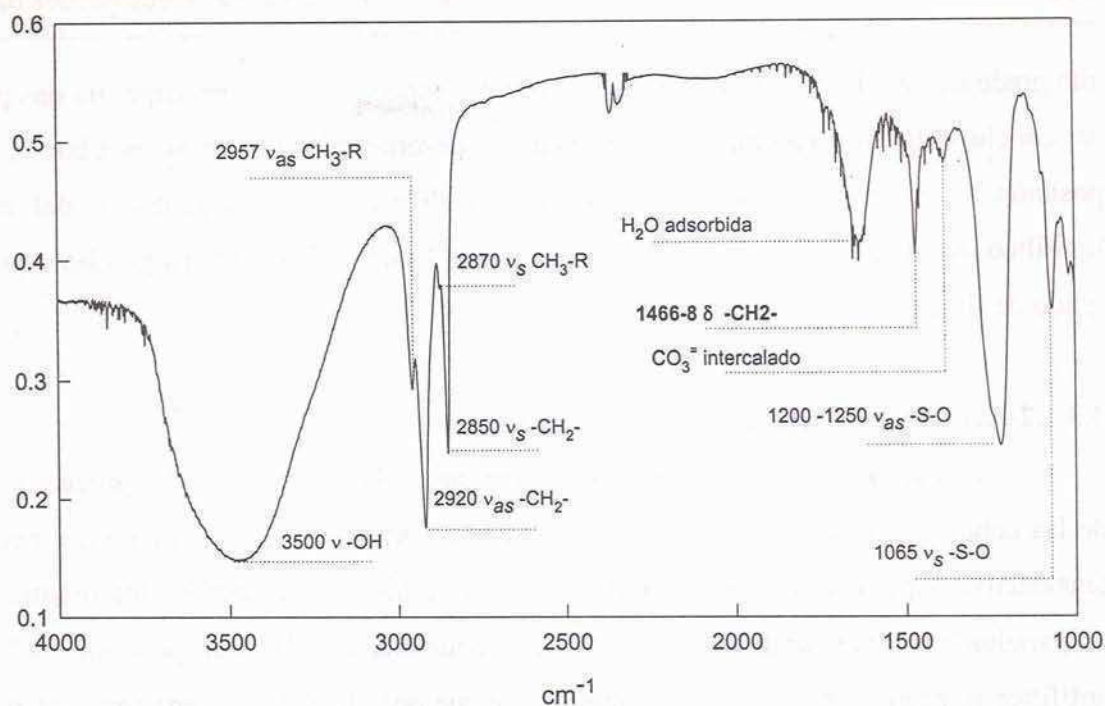


**Figura 3.3** PXRD de  $\text{Mg}_{0.71}\text{Al}_{0.29}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.015}(\text{DS})_{0.26} \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$  (línea continua). Como referencia, se muestra el diagrama de  $\text{Mg}_{0.73}\text{Al}_{0.27}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.04}\text{Cl}_{0.19} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (línea punteada).

En el caso de la organo-hidrotalcita, los picos de las reflexiones  $d_{110}$  y  $d_{113}$  pierden definición, y se confunden en un único pico ancho y de baja intensidad. La eventual pérdida de correlación entre las placas del HDL no debe sorprender, ya que la estructura laminar de los organo-HDLs se mantiene esencialmente por las interacciones entre las cadenas de los aniones anfifílicos que ocupan el espacio interlaminar; este tipo de interacción es mucho más débil que las interacciones electrostáticas que predominan en los HDL inorgánicos. En algunos organo-HDLs, como los formados por dianiones de cadena rígida, no se observa turbostratización.<sup>49</sup>

La Fig. 3.4 muestra el espectro IR de la HT(DS). La banda ancha, centrada a  $3500\text{ cm}^{-1}$ , confirma la presencia de agua ligada a las láminas a través de uniones puente hidrógeno; la banda a  $1630\text{ cm}^{-1}$  corresponde al *bending* del agua.





**Figura 3.4** Espectro FTIR de transmitancia de  $\text{Mg}_{0.71}\text{Al}_{0.29}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.015}(\text{DS})_{0.26} \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$ . La señal presente a  $2300\text{ cm}^{-1}$  corresponde a  $\text{CO}_2$  atmosférico.

La banda a  $1360\text{ cm}^{-1}$ , ahora más débil, revela la presencia de carbonato interlaminar.<sup>50</sup> Si la posición de esta banda fuese tan sensible al entorno interlaminar, en una organo-hidrotalcita esta banda debería aparecer corrida. La ausencia de este corrimiento sugiere que, aunque la Fig. 3.3 no muestre el espaciado interbasal característico de  $\text{Mg-Al}(\text{CO}_3)$ , los aniones carbonato se encuentran formando parte de una fase segregada, dispersa en la organo-hidrotalcita e indiscernible por PXRD.

La Fig. 3.4 muestra las bandas propias de los aniones  $\text{DS}^-$  intercalados. Estas son: la banda a  $2957\text{ cm}^{-1}$  y el hombro  $2870\text{ cm}^{-1}$ , que corresponden a los estiramientos antisimétrico y simétrico del grupo  $\text{CH}_3\text{-R}$  respectivamente; las bandas a  $2920$  y  $2850\text{ cm}^{-1}$  asignadas a los modos  $v_{\text{as}}$  y  $v_{\text{s}}$  de los grupos  $\text{CH}_2$ ; la banda a  $1468\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al *bending* de los grupos  $\text{CH}_2$ ; la banda a  $1460\text{ cm}^{-1}$  debida al *bending* antisimétrico de  $\text{CH}_3\text{-R}$ ; y las bandas a  $1200\text{-}1250$  y  $1650\text{ cm}^{-1}$  que corresponden al estiramiento  $\text{S-O}$  antisimétrico y simétrico del grupo sulfato.<sup>34</sup>

Weers y Scheuing<sup>34</sup> demostraron que la posición de la banda correspondiente al *bending* de los grupos  $\text{CH}_2$  es particularmente sensible al empaquetamiento que adoptan las cadenas en los arreglos micelares de  $\text{Na}(\text{DS})$ . Según estos autores, la banda a  $1468\text{ cm}^{-1}$  indica que las cadenas del surfactante forman arreglos hexagonales cuasi cristalinos, con un

alto grado de interdigitación. La calidad de nuestro espectro IR, sin embargo, no nos permite ser concluyentes al respecto, ya que las cadenas desordenadas presentan esta banda en una posición muy cercana ( $1466\text{-}1468\text{ cm}^{-1}$ );<sup>34</sup> la descripción más probable del entorno lipofílico de nuestra organo-hidrotalcita debe ser la de cadenas interdigitadas con cierto grado de fluidez.

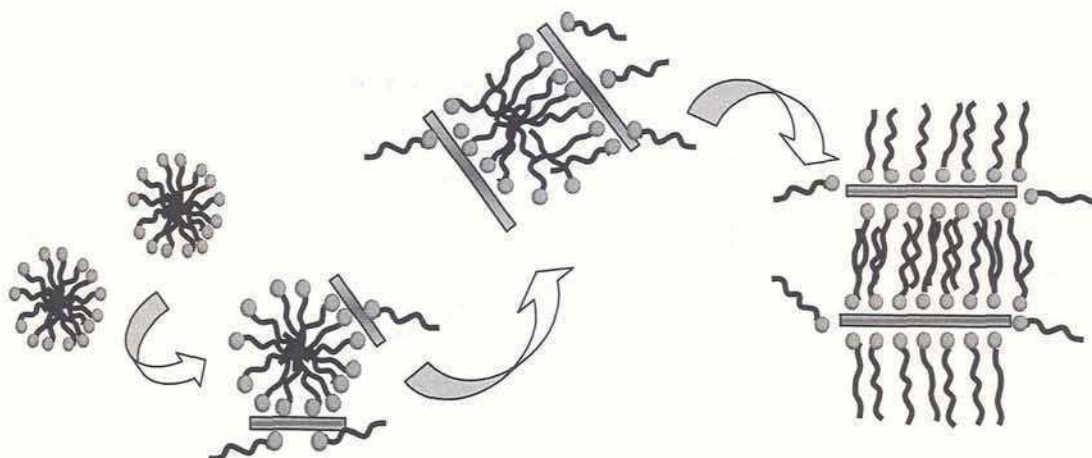
### 3.3.1.2-Acerca del mecanismo de formación.

Los mecanismos de formación de los organo-HDLs dependen del procedimiento y de las condiciones de síntesis. Por lo general, todos involucran concentraciones del anión tensioactivo superiores a su concentración micelar crítica. En el caso de los organo-HDLs preparados por intercambio iónico o por reconstrucción, la incorporación del anión anfifílico se produce por mero intercambio. Aunque posible, éste no debe ser el caso de los organo-HDLs sintetizados por coprecipitación en dispersiones micelares, donde la facilidad de la preparación sugiere que no es necesario sobrepasar la barrera cinética asociada a la estructuración de las cadenas lipofílicas durante la intercalación del anión anfifílico. Si bien este último procedimiento es muy utilizado,<sup>10,11</sup> existe sólo un trabajo, muy reciente, que ofrece una hipótesis sobre el posible mecanismo de formación de HDL híbridos.<sup>51</sup>

Por encima de la CMC existe una compleja familia de pseudofases con estructuras micelares de formas y tamaños variados,<sup>52</sup> y que la presencia de especies inorgánicas puede alterar el diagrama de fases e inducir la aparición temprana de los diversos arreglos.<sup>53</sup> En las condiciones de partida típicas, como la nuestra, la mayor parte de los iones tensioactivos están formando la micelas esféricas, o esferoidales,<sup>52</sup> arreglos bastante diferentes al de bicapa que finalmente adoptan en el sólido.

Sobre la base de los conceptos que describen la nucleación heterogénea de óxidos metálicos (ver Cap. 4), se puede proponer el siguiente mecanismo: las superficies micelares, que adsorben los contraiones de mayor carga, actúan así como sitios de la nucleación de las láminas cristalinas  $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2^{x+}$ . De esta manera se forman pequeños ensamblajes del tipo  $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2(\text{DS})$ , en los que las cadenas del  $\text{DS}^-$  forman parte de la micela. Estos ensamblajes crecen en el plano  $xy$  a medida que se incorpora a la solución más magnesio y aluminio. El crecimiento de las láminas brucíticas deforma a las micelas hasta que éstas obtienen la configuración final. Esta secuencia se representa en el esquema que muestra la Fig. 3.5, que es similar al modelo ofrecido por Crepaldi *et al.*<sup>51</sup>





**Figura 3.5** Esquema de formación de un HDL híbrido por coprecipitación y crecimiento en presencia de micelas. Las nanoplateletas de HDL positivas crecen sobre las micelas negativas. Conforme las primeras continúan creciendo, las micelas se deforman hasta adoptar el arreglo de bicapa plana interdigitada.

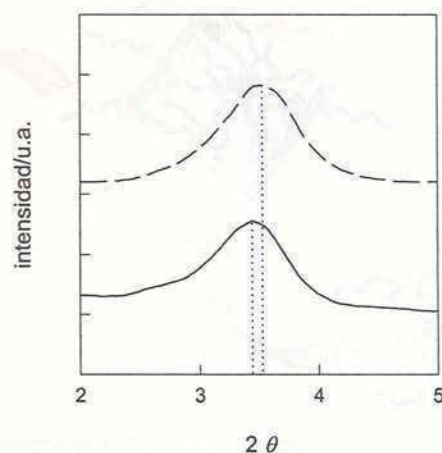
Se podría argumentar que las micelas pueden actuar como molde de la matriz inorgánica. Pero, en principio, esto es sólo posible cuando el sólido es de naturaleza amorfa,<sup>54</sup> o cuando el crecimiento de las nanopartículas está impedido. En el presente caso, la estructura más rígida de la plateleta, que crece, induce la deformación de las micelas y el reordenamiento de las cadenas.

La etapa de envejecimiento permite que las partículas de HT(DS) deficientemente cristalizadas se redisuelvan para constituir las partículas finales.

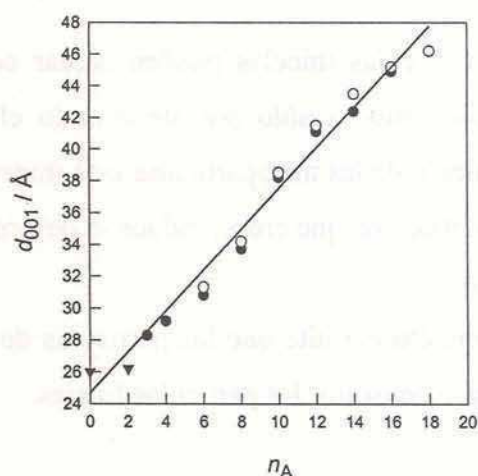
### 3.3.2-Consecuencias estructurales de la solubilización de moléculas orgánicas en HT(DS).

#### 3.3.2.1-Expansión del espaciado interbasal por solubilización de etanol.

La Fig. 3.6, que presenta la zona de bajos ángulos del PXRD de  $\text{Mg}_{0.71}\text{Al}_{0.29}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.015}(\text{DS})_{0.26} \cdot m'\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , muestra que el espaciado interbasal de la organo-hidrotalcita aumenta cuando ésta se satura con etanol; la expansión es de sólo 0.7 Å. El cambio de  $d_{001}$  es menor que el predicho por la correlación encontrada por Kopka *et al.*<sup>31</sup> (Ec. 3.2), aunque el valor de  $d_{001}$  está en excelente acuerdo con la tendencia que muestran sus resultados y los publicados por Boehm *et al.*;<sup>38</sup> la Fig. 3.7 compara los espaciados interbasales de estos HDLs intercalados con  $\text{DS}^-$  saturados con distintos alcoholes normales.



**Figura 3.6** PXR en la zona de bajos ángulos de  $\text{Mg}_{0.71}\text{Al}_{0.29}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.015}(\text{DS})_{0.26}$  saturado con etanol; el patrón de  $\text{Mg}_{0.71}\text{Al}_{0.29}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.015}(\text{DS})_{0.26} \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$  (línea de trazos) se muestra como referencia.



**Figura 3.7** Distancias interbasales de HDL de dodecilsulfato saturados con alcoholes normales. Datos de: (▼) este trabajo; (○) Ref. 31; (●) Ref. 38. La línea recta representa la Ec. 3.2 aplicada a este conjunto de datos.

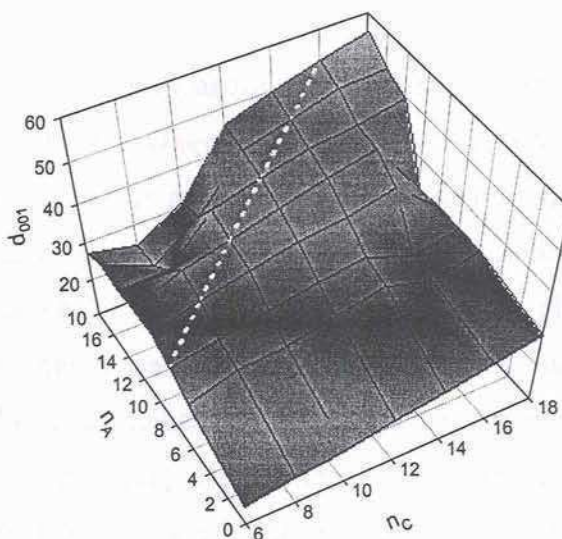
La aparente discrepancia entre la expansión observada y la predicción de la Ec. 3.2 no es en realidad tal. En principio, el pequeño incremento de  $d_{001}$  sugiere que el etanol reemplaza efectivamente a las moléculas de agua que hidratan las placas brucíticas, intercambio que, según Kopka *et al.*,<sup>31</sup> debe involucrar una reducción del ángulo  $\alpha$  en ca.  $20^\circ$ ; para los organo-HDLs hidratados  $\alpha \approx 90^\circ$ .

La correlación lineal encontrada por Kopka *et al.*<sup>31</sup> (Ec. 3.2) tiene algunas limitaciones. Esta requiere que los ángulos que forman las placas con las cadenas del alcohol y del anión surfactante, sean iguales. Además requiere que las cadenas alifáticas estén completamente elongadas y que el ángulo  $\alpha$  sea independiente de  $n$  y de  $n'$ . Es difícil



que todos estos requerimientos puedan ser satisfechos simultáneamente. De hecho, la forma de la dependencia de la distancia interbasal con la longitud de la cadena del alcohol es netamente sigmoidea (Fig. 3.7). Esto indica que la variación de  $\alpha$  dentro de una misma serie homóloga puede ser importante, especialmente en sus extremos.

La Fig. 3.7 no es el único ejemplo de las limitaciones del modelo geométrico de Kopka *et al.*<sup>31</sup> Un análisis detallado de sus propios resultados también muestra desviaciones importantes de la linealidad, especialmente cuando las longitudes de las cadenas del anión anfifílico y del alcohol son bastante dispares (Fig. 3.8). Incluso, hasta se observan contracciones de los espaciados interbasales en varias de las series  $\text{Zn}_2\text{Cr}(\text{OH})_6(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OSO}_3) \cdot \text{C}_{n'}\text{H}_{2n'+1}\text{OH}$ . Cuando las longitudes del alcohol y del surfactante son comparables,  $n' \approx 2 + n$ , las desviaciones de la linealidad son mínimas; la Ec. 3.2 representa este último caso, que se indica en la Fig. 3.8 por la línea punteada blanca.



**Figura 3.8** Variación de la distancia interbasal de  $\text{Zn}_2\text{Cr}(\text{OH})_6(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OSO}_3) \cdot \text{C}_{n'}\text{H}_{2n'+1}\text{OH}$  en función de  $n$  y  $n'$ ; la línea blanca representa los casos donde  $n' = 2 + n$ . Los datos fueron tomados de la Ref. 31.

Para comprender el origen de las desviaciones a la correlación lineal es conveniente rescribir la Ec. 3.2 como

$$d_{001}/\text{\AA} = 11.9 + 1.27 (n \sin \alpha + n' \sin (\alpha + \Delta\alpha)) \quad (3.7)$$

donde  $\alpha + \Delta\alpha$  es el ángulo de inclinación de la cadena  $n'$  respecto de la placa.

El área ocupada por un grupo sulfato que apoya tres de sus cuatro oxígenos sobre las láminas brucíticas es  $21.1 \text{ \AA}^2$ , mientras que la ocupada por los alcoholes es de ca.  $6 \text{ \AA}^2$ . Recordando que el área por aluminio es  $\sim 26 \text{ \AA}^2$ , es fácil visualizar que, aunque las cabezas del surfactante y el alcohol presenten un empaquetamiento compacto, sus cadenas tendrán espacio suficiente como para adoptar ángulos de inclinación diferentes. Si ahora suponemos

que las cadenas (cilíndricas) forman un arreglo no compacto, y que  $\alpha$  está determinado por la molécula de mayor longitud, un simple análisis geométrico indica que  $\Delta\alpha \rightarrow 0$  cuando  $n' \rightarrow 2 + n$ . Si bien este razonamiento, muy cualitativo y limitado, da cuenta de la dependencia de los espaciados interbasales que muestra la Fig. 3.7, éste es insuficiente para explicar los mínimos que se observan en la Fig. 3.8, especialmente cuando el alcohol es mucho más largo que el anión tensioactivo. En estos casos, la suposición de cadenas elongadas debe necesariamente dejar de ser válida.

Estos párrafos indican que los modelos geométricos son sólo aplicables a casos muy particulares. No obstante, éstos constituyen la herramienta predictiva más económica disponible hasta al presente. La implementación de cálculos de dinámica molecular, aunque promisorio, es aún muy costosa.<sup>55</sup>

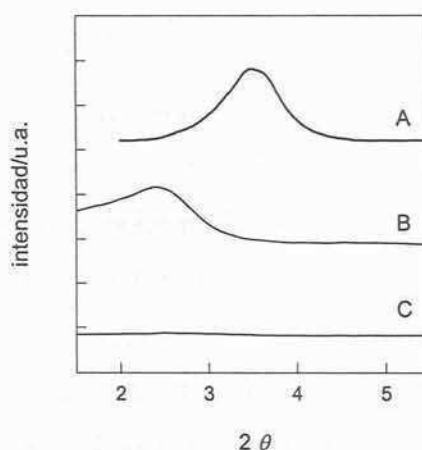
### 3.3.2.2-Delaminación por solubilización de tolueno y de $\text{CCl}_4$ .

El aspecto de las suspensiones de  $\text{Mg}_{0.71}\text{Al}_{0.29}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.015}(\text{DS})_{0.26}$  en tolueno y en  $\text{CCl}_4$  difiere del que presentan las dispersiones en etanol, que es el típico de sólidos dispersos en medios líquidos. Las dispersiones en  $\text{CCl}_4$  y en tolueno son transparentes y estables. En el caso de  $\text{CCl}_4$ , la centrifugación de la dispersión produce un gel completamente translúcido, mientras que en el caso de tolueno se obtiene un sedimento algo más opaco. La apariencia de estas suspensiones indica que el tolueno y el  $\text{CCl}_4$  rompen más eficientemente los agregados que forman las partículas dispersas, a la vez que previenen su coagulación, y sugiere, además, que estos solventes deben delaminar la organo-hidrotalcita.

La Fig. 3.9 muestra la zona de bajos ángulos del PXRD de los geles formados al suspender  $\text{Mg}_{0.71}\text{Al}_{0.29}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.015}(\text{DS})_{0.26}$  en tolueno y en  $\text{CCl}_4$ . En ambos casos los efectos son mucho más marcados que los causados por la incorporación de etanol (cf. Fig. 3.6). La solubilización de tolueno en el entorno lipofílico de la organo-hidrotalcita produce una notable expansión del espaciado interbasal, de 26 a 38 Å. El efecto más sorprendente, sin embargo, lo produce el  $\text{CCl}_4$ . En este caso, la reflexión asociada a la distancia  $d_{001}$  desaparece por completo (ver Fig. 3.9), indicando que la delaminación de la organo-hidrotalcita en  $\text{CCl}_4$  es espontánea a temperatura ambiente. Este resultado es en principio inesperado, no sólo porque la delaminación de organo-HDLs se informó por primera vez hace dos años, sino porque también ésta se logró en condiciones mucho más energéticas.<sup>39</sup> La delaminación en  $\text{CCl}_4$  ofrece una alternativa muy interesante a los procedimientos de delaminación propuestos hasta el presente. Como se mencionara, Adachi-Pagano *et al.*<sup>37,39</sup>



encontraron que la delaminación de HDLs intercalados con  $\text{DS}^-$  por solubilización en butanol requiere de reflujo a  $120^\circ\text{C}$  durante 16 hs, y mientras que el procedimiento propuesto por Hibino y Jones<sup>40</sup> requiere de la intercalación de aminoácidos, que sólo puede lograrse por intercambio iónico en condiciones de pH muy controladas. Frente a estos procedimientos, las ventajas comparativas de la delaminación en  $\text{CCl}_4$  son evidentes, especialmente si ésta quiere ser empleada como estrategia de síntesis de HDLs compuestos por láminas de composición química diferente.



**Figura 3.9** PXRd en la zona de bajos ángulos de  $\text{Mg}_{0.71}\text{Al}_{0.29}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.015}(\text{DS})_{0.26}$  (A), disperso en tolueno (B) y disperso en  $\text{CCl}_4$  (C).

Los diferentes grados de expansión producidos por la solubilización de tolueno y de  $\text{CCl}_4$  en la organo-hidrotalcita no pueden explicarse en función de sus propiedades como solventes, que son muy parecidas (Tabla 3.1); ambos forman sistemas completamente miscibles con el n-dodecano, y si bien sus constantes de partición octanol/agua son algo diferentes, esta leve diferencia no parece justificar la notable disparidad que se observa. La aparentemente diferente capacidad de estos solventes para delaminar organo-HDLs debe ser consecuencia de efectos cinéticos. Si bien los coeficientes de difusión de tolueno y  $\text{CCl}_4$  en el espacio hidrofóbico de la organo-hidrotalcita prístina no deberían ser muy distintos, es lícito pensar que la migración de  $\text{CCl}_4$  es asistida por el mayor grado de desorden que estas moléculas, cuasi-esféricas, deben producir al solvatar las cadenas alifáticas; la solvatación parcial por tolueno (moléculas planas) debe modificar muy poco la elongación de las cadenas, que mantienen cierto grado de interdigitación hasta solvatarsen completamente. La forma del pico que se observa en el diagrama de PXRd de la organo-hidrotalcita saturada con tolueno (Fig. 3.9), que sugiere una distribución asimétrica de espaciados interbasales, sustenta esta hipótesis.

Tabla 3.1, propiedades fisicoquímicas de los solventes empleados, a 298 K.<sup>56,57</sup>

	D	$\mu/\text{Debye}$	$\log K_{O/W}$	$V/\text{mL mol}^{-1}$	Sol. ( $\text{mol dm}^{-3}$ )	$P_V/\text{kPa}$
$\text{CCl}_4$	2.24	0	2.83	96.5		13.91
Tolueno	2.38	0.36	2.73	106.3	$4.89 \cdot 10^{-3}$	3.51
Nitrobence	34.82	4.22	1.85	102.3	$1.62 \cdot 10^{-2}$	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	24.3	1.69		58.4		

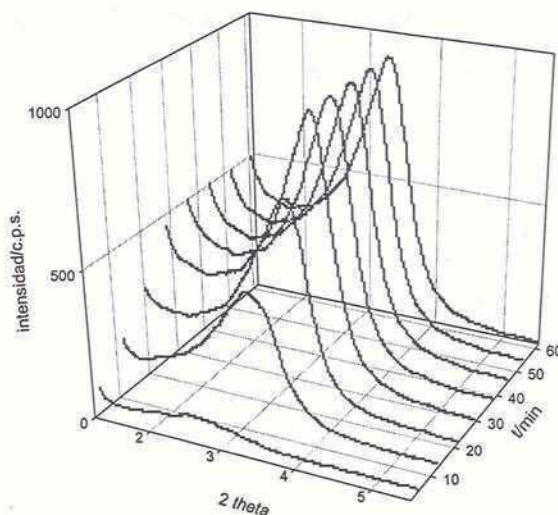
Debe aquí puntualizarse que los organo-HDLs no pueden ser vistos como estructuras poliméricas, donde la expansión de volumen está definida por el balance de la presión osmótica y la presión debida a la deformación de la estructura formada por las cadenas entrecruzadas.<sup>58</sup> En el caso de los organo-HDLs esta última contribución está ausente, y los sistemas deben ser tratados como soluciones de macromoléculas, donde la solubilidad de un componente en el otro está definida por el balance entre las contribuciones entrópicas y las interacciones intermoleculares que determinan la energía de mezcla. Así, como lo predice la teoría de Flory-Huggins,<sup>59</sup> dependiendo de la naturaleza del solvente (del valor del parámetro de interacción), del volumen molecular de las láminas brucíticas derivatizadas, y de la temperatura, podrá haber, o no, separación de fases. Cuando las características del solvente y de las cadenas del anión intercalado sean tales que la miscibilidad total esté termodinámicamente favorecida, el organo-HDL deberá delaminarse cuando el solvente sea el componente mayoritario; viz., el organo-HDL se *disolverá*, como ocurre en los casos de butanol a 120 °C,<sup>39</sup> y de  $\text{CCl}_4$  a temperatura ambiente. Por el contrario, si existe separación de fases, el sólido se saturará en el solvente y sólo se expandirá, como ocurre en el caso de los alcoholes normales (Fig. 3.7).

### 3.3.2.3-Reversibilidad de la delaminación.

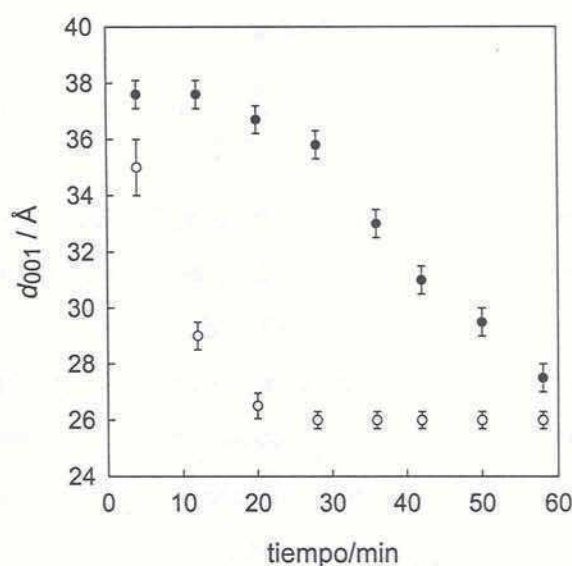
El éxito de la alternativa que ofrece la delaminación de organo-HDLs para la síntesis de nuevas estructuras laminares depende de la reversibilidad de este proceso. La Fig. 3.10, que presenta la evolución del patrón de PXRD de la organo-hidrotalcita delaminada en  $\text{CCl}_4$  durante la evaporación del solvente, muestra que el sólido retoma rápidamente su estructura laminar; su espaciado interbasal disminuye hasta alcanzar el valor de  $d_{001}$  que corresponde al sólido seco en ca. 30 min. (Fig. 3.11). Lo mismo ocurre para la organo-hidrotalcita suspendida en tolueno. En este caso, sin embargo, la variación de  $d_{001}$  es mucho más lenta, consecuencia de la menor presión de vapor del tolueno (Tabla 3.1), y probablemente, de un menor coeficiente de difusión. La forma de los perfiles  $d_{001}$  vs.



$t$  es muy distinta, pero la poca variación de  $d_{001}$  que se observa inicialmente en el caso del tolueno debe reflejar la evaporación del exceso de solvente que pudiera haber quedado en el gel; recuérdese que la organo-hidrotalcita no alcanza a delaminarse en tolueno (Fig. 3.9).



**Figura 3.10** Evolución del PXRD (zona de bajos ángulos) de la organo-hidrotalcita delaminada en  $\text{CCl}_4$  durante la evaporación del solvente.



**Figura 3.11** Variación temporal de la distancia interbasal  $d_{001}$  de la organo-hidrotalcita expandida por la solubilización de tolueno (●) y  $\text{CCl}_4$  (○), durante la evaporación de los solventes.

Estos resultados, más allá de demostrar la reversibilidad del proceso de delaminación, indican, además, que la expansión del espacio interlamilar de organo-HDLs por solubilización de solutos en su entorno lipofílico depende de la cantidad de materia solubilizada. De esta manera, es de esperar que para los sistemas organo-HDLs-líquido que

presenten miscibilidad total exista un intervalo de composiciones en el que la distancia  $d_{001}$  aumente monótonamente hasta que el sólido se delamine por completo; estos es, hasta que la distancia de separación entre las placas sea mayor que dos veces la longitud del anión anfifílico, donde las láminas pierden la correlación.

### 3.3.3-Sorción de tolueno y nitrobenzeno a partir de solución acuosa.

La Figura 3.12 presenta las isothermas de sorción (normalizadas a la concentración de saturación) de los solutos elegidos.

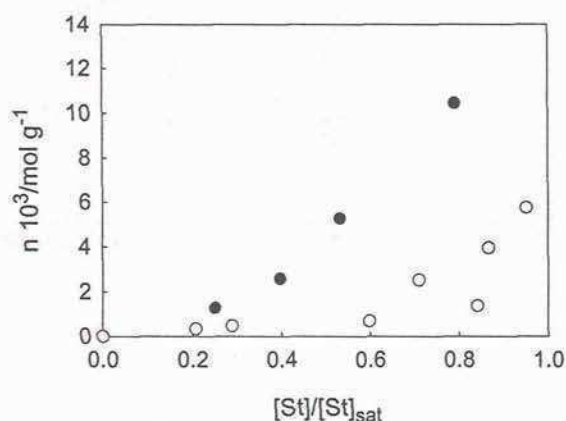


Figura 3.12 Isothermas de sorción normalizadas de tolueno (●) y nitrobenzeno (○) en agua, a 298 K.

Los perfiles de ambas isothermas son no lineales y autoacelerados (tipo III). De todas formas, la afinidad del nitrobenzeno por la HT(DS) es marcadamente menor que la del tolueno, pues hasta concentraciones cercanas al 60 % de la saturación, la cantidad de moles retenida es una pequeña fracción del valor máximo medido. En principio, la no linealidad que presentan ambas isothermas se puede describir con la expresión de Freundlich, utilizando un exponente mayor a la unidad, sin embargo hemos optado por realizar un tratamiento alternativo, que se explica a continuación.

Dado el sistema heterogéneo de tres componentes soluto-agua-HDL, tenemos que el potencial químico del soluto es igual en ambas fases:

$$\mu_{aq} = \mu_{HDL} \quad (3.8)$$

La constante de partición o distribución del soluto entre ambas fases se define como el cociente de sus actividades, el cual puede estimarse en forma más aproximada, como un cociente de concentraciones.

$$K = \exp(-\Delta\mu^\circ/RT) = a_{HDL}/a_{aq} \cong C_{HDL}/C_{aq} \quad (3.9)$$



Ahora bien, las concentraciones en ambas fases se definen como el número de moles por unidad de volumen. Entonces queda definir el volumen de la fase HDL,  $V_{HDL}$ , que está dado por:

$$V_{HDL} = \bar{V}_o m/PM + N \bar{V}_1 \quad (3.10)$$

Donde  $m$  es la masa de sólido,  $PM$  su peso molecular,  $N$  el número de moles de soluto incorporado y  $\bar{V}_o$  y  $\bar{V}_1$  los volúmenes parciales molares de la fase sólida y del soluto, respectivamente. Si expresamos a  $N$  en función del número de moles de soluto por unidad de masa,  $n$ , llegamos a la siguiente expresión:

$$K = \frac{n}{C_{aq} (\bar{V}_o / PM + n \bar{V}_1)} \quad (3.11)$$

De acuerdo con nuestra definición operacional,

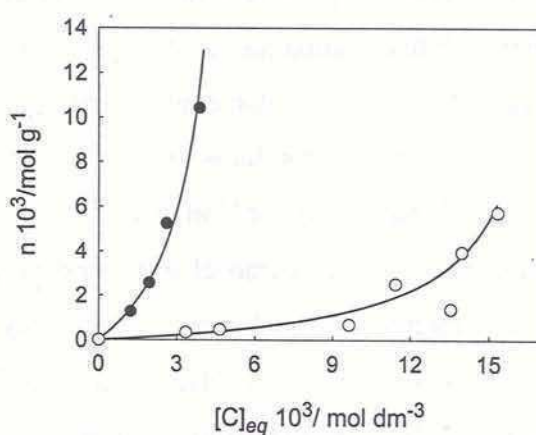
$$Q = n / C_{aq} = \frac{K \bar{V}_o}{PM} + n K \bar{V}_1 \quad (3.12)$$

Si suponemos que los volúmenes parciales molares permanecen constantes a lo largo de todo el intervalo de concentraciones, llegamos a una dependencia de este tipo

$$n = C_{aq} (a + b n) = \frac{C_{aq} a}{1 - b C_{aq}} \quad (3.13)$$

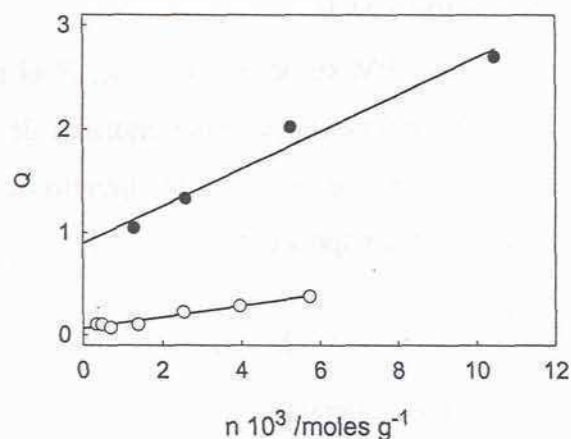
La dependencia lineal de la solubilidad de un determinado soluto con su fracción en volumen en la fase sólida se ha utilizado en el pasado para sistemas análogos.<sup>15</sup>

En la Fig. 3.12 se presentan las isotermas de sorción de tolueno y nitrobenzeno en agua a 298 K. Las curvas que interpolan los resultados experimentales provienen de aplicar el tratamiento de linealización (ec. 3.12).



**Figura 3.12** Isotermas de sorción de tolueno (●) y nitrobenzeno (○) en agua, a 298 K. Las curvas corresponden a la ecuación 3.12 utilizando los parámetros presentados en la Tabla 3.2.

En la Fig. 3.13 se presenta la linealización de los resultados experimentales para ambos solutos.



**Figura 3.13** Variación de la constante aparente de partición agua/HT(DS) en función de la cantidad de moles de soluto incorporados a las fase sólida, para tolueno (●) y nitrobenceno (○).

En la siguiente tabla se presentan los valores de los parámetros así como la bondad del ajuste, al describir las isotermas de los dos solutos estudiados con la expresión 3.12:

*Tabla 3.2, parámetros de ajuste para las isotermas de sorción de tolueno y nitrobenceno.*

soluto	$a$	$b$	$r^2$
tolueno	0.894	179.78	0.9722
nitrobenceno	0.0629	55.08	0.9568

Teniendo en cuenta los valores del parámetro  $a$ , podemos conocer el cociente de constantes de partición de ambos solutos. Puntualmente, el tolueno es 14 veces mas afín por la HT(DS) que el nitrobenceno; esto es perfectamente comparable con el cociente de constantes de partición octanol/agua de ambos solutos, que vale aproximadamente 7. Este comportamiento es consistente con lo reportado por You *et al.*<sup>46</sup>

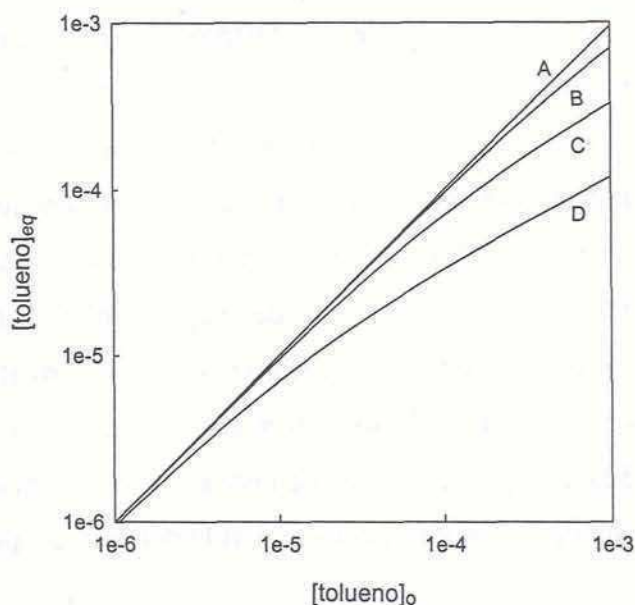
La isoterma de un soluto neutro polar como el nitrobenceno puede entenderse en términos de la formación de una monocapa donde los grupos  $-\text{NO}_2$  se orientan hacia la placa hidroxilada (polar), en forma análoga al planteo de Kopka *et al.*<sup>31</sup> para la incorporación de alcoholes lineales. Como contrapartida, el tolueno no tiene la restricción de orientar y acomodar un grupo polar e ingresa con mas facilidad.

### 3.3.4-Acerca de la factibilidad de remover contaminantes orgánicos.

En forma análoga a los ejemplos presentados al final del capítulo anterior, corresponde ahora analizar cuán factible es utilizar este material para la remoción de



contaminantes orgánicos presentes en efluentes acuosos. Desarrollaremos esta discusión utilizando el tolueno a modo de ejemplo. En la Figura 3.14 presenta un conjunto de curvas de remoción, donde se ejemplifica la variación en la concentración de equilibrio remanente en función de la concentración inicial de tolueno, para distintas cantidades de sólido. Para el cálculo se utilizó la constante aparente según la expresión 3.12 y los valores presentados en la tabla 3.2.



**Figura 3.14** Curvas de remoción de tolueno a 298 K para una masa de sólido por litro de efluente de 0.1 g (A), 1 g (B), 10 g (C) y 100 g (D).

Aún utilizando grandes cantidades de sólido, solamente se logra descender los niveles de tolueno a un 10 % de su valor inicial. En ninguna de las condiciones calculadas es posible descender la concentración de tolueno a los niveles de las ppm, que recomienda EPA<sup>60</sup> para los contaminantes aromáticos neutros más comunes. Con proporciones de sólido cercanas o inferiores al gramo por litro, la remoción es despreciable. De lo anterior se desprende que este material solamente será útil como agente de sorción en el caso de tener efluentes saturados o cercanos a la saturación en contaminantes orgánicos. No es adecuado para plantear una etapa final, es decir, de potabilización definitiva.

### 3.4-Conclusiones.

En lo que respecta a la modificación estructural de las organo hidrotalcitas por incorporación de solventes, el único modelo existente resulta una primera aproximación con ciertas limitaciones. La dependencia lineal propuesta en el pasado describe deficientemente

el aumento de la distancia interbasal de la HT(DS) intercalada con alcoholes lineales de longitud creciente.

Es posible delaminar el sólido en condiciones suaves utilizando  $\text{CCl}_4$  como solvente. Esto sugiere que no sólo la polaridad del solvente debe considerarse para delaminar un SLH sino otros aspectos intrínsecos del solvente como la geometría y el tamaño. Este proceso de delaminación es perfectamente reversible, recuperándose la estructura original de la hidrotalcita de DS.

Respecto a la retención de contaminantes orgánicos, los híbridos basados en detergentes sulfónicos permiten remover contaminantes orgánicos neutros, pero la afinidad o constante de partición aparente,  $Q$ , aumenta enormemente con el contenido del soluto en la fase sólida. Esto indica que el sólido será de mayor utilidad para la remoción de contaminantes orgánicos neutros que se encuentren en concentraciones próximas a la condición de saturación. La isoterma de sorción puede describirse satisfactoriamente con una función de dos parámetros que considera la constante de partición intrínseca del soluto en cuestión y un factor de tipo estérico, asociado al volumen que ocupa dicho soluto en la fase sólida.

### 3.5-Referencias.

- (1) Newman S.P., Jones W., *New J. Chem.*, **1998**, 105.
- (2) Carlino S., *Solid State Ionics*, **1997**, 98, 73.
- (3) Kaneyoshi M., Jones W., *Chem. Phys. Letters*, **1998**, 296, 183.
- (4) Bonnet S., Forano C., Besse J.P., *Mater. Research Bull.*, **1998**, 33, 783.
- (5) Ikeda T., Amoh H., Yasanuga T., *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 5772.
- (6) Fudala Á., Pálincó I., Kiricsi I., *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 4653.
- (7) Borja M., Dutta P.K., *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 5434.
- (8) Vichi F.M., Alves O.L., *J. Mater. Chem.*, **1997**, 7, 8, 1631.
- (9) Crepaldi E.L., Pavan P.C., Valim J.B., *J. Mater. Chem.*, **2000**, 10, 1337.
- (10) Clearfield A., Kieke M., Kwan J., Colon J.L., Wang R.C., *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.*, **1991**, 11, 361.
- (11) Hussein M.Z.B., Zainal Z., Ming C.Y., *J. Mater. Sci. Letters*, **2000**, 19, 879.
- (12) Carlino S., Hudson M.J., Waqif Husain S., Knowles J.A., *Solid State Ionics*, **1996**, 84, 117.
- (13) Smith J.A., Galan A., *Environ. Sci. Technol.*, **1995**, 29, 685.



- 
- (14) Zhu L., Li Y., Zhang J., *Environ. Sci. Technol.*, **1997**, 31, 1407.
- (15) Sheng G., Xu S., Boyd S.A., *Environ. Sci. Technol.*, **1996**, 30, 1553.
- (16) Nzengung V.A., Voudrias E.A., Nkedi-Kizza P., Wampler J.M., Weaver C.E., *Environ. Sci. Technol.*, **1996**, 30, 89.
- (17) Fiona H., Guerin W.F., Boyd S.A., *Environ. Sci. Technol.*, **1995**, 29, 2953.
- (18) Schwarzenbach R.P., Gschwend Ph.M., Imboden D., *Environmental Organic Chemistry*, **1993**, Wiley-Interscience, New York.
- (19) Tagaya H., Sato S., Morioka H., Kadokawa J., Karasu M., Chiba K., *Chem. Mater.*, **1993**, 5, 1413.
- (20) Lei L., Millange F., Walton R.I., O'Hare D., *J. Mater. Chem.*, **2000**, 10, 1881.
- (21) Zhao H., Vance G.F., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1997**, 1961.
- (22) Zhao H., Vance G.F., *Clay Clays Miner.*, **1998**, 46, 6, 712.
- (23) Jakupca M., Dutta P.K., *Chem. Mater.*, **1995**, 7, 989.
- (24) Takagi K., Shichi T., Usami H., Sawaki Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 4339.
- (25) Shichi T., Takagi T., Sawaki Y., *Chem. Commun.*, **1996**, 2027.
- (26) Komori Y., Sugahara Y., Kuroda K., *Chem. Mater.*, **1999**, 11, 3.
- (27) Vaia R.A., Jandt K.D., Kramer E.J., Giannelis E.P., *Macromolecules*, **1995**, 24, 8080.
- (28) Vaia R.A., Giannelis E.P., *Macromolecules*, **1997**, 30, 8000.
- (29) Bubniak G.A., Schreiner W.H., Mattoso N., Wypych F., *Langmuir*, **2002**, 16, 18, 5967.
- (30) Leroux F., Besse J.P., *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 3507.
- (31) Kopka H., Beneke L., Lagaly G., *J. Colloid Interface Sci.*, **1988**, 123, 427.
- (32) Meyn M., Beneke K., Lagaly G., *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 5201.
- (33) Meyn M., Beneke K., Lagaly G., *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 1209.
- (34) Weers J.G., Scheuing D.R., *FTIR in Colloid and Interface Science*, ACS Symposium Series 447, cap.VI.
- (35) Brindley G.W., Kikkawa S., *Amer. Mineral.*, **1979**, 64, 836.
- (36) Wang J., Kalinichev A.G., Kirkpatrick R.J., Hou X., *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 1, 145.
- (37) Leroux F., Adachi-Pagano M., Intissar M., Chauvéire S., Forano C., Besse J.P., *J. Mater. Chem.*, **2001**, 11, 105.
- (38) Boehm H.P., Steinle J., Vieweger C., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1977**, 16, 4, 265.
- (39) Adachi-Pagano M., Forano C., Besse J.P., *Chem. Commun.*, **2000**, 91.
- (40) Hibino T., Jones W., *J. Mater. Chem.*, **2001**, 11, 1321.
- (41) Ijdo W.L., Pinnavaia T.J., *Green Chem.*, **2001**, 3, 12.

- 
- (42) Rajagopalan R., Rodríguez-Guadarrama L.A., Talsania S.K., *Handbook of Microemulsion Science and Technology*, Kumar P., Mittal K.L., Eds., Marcel Dekker, New York, 1999, Cap. 5.
- (43) Kalyanasundaram K., *Photochemistry in Microheterogeneous Systems*, 1987, Academic Press Inc.
- (44) Esumi K., Yamamoto S., *Colloids Surf. A*, 1999, 137, 385.
- (45) Esumi K., Takeda M., Gojino M., Ishiduki K., Kolde Y., *Langmuir*, 1997, 13, 2585.
- (46) You Y., Zhao H., Vance G.F., *Coll. Surf. A205*, 2002, 161.
- (47) Wu J., Harwell J.H., O'Rear E.A., *Langmuir*, 1987, 3, 531.
- (48) Drezdon M.A., *Inorg. Chem.*, 1988, 27, 4628.
- (49) Therias S., Mousty C., Forano C., Besse J.P., *Langmuir*, 1996, 12, 4914.
- (50) Hernández-Moreno M.J., Ulibarri M.A., Rendon J.L., Serna C.J., *Phys. Chem. Miner.*, 1985, 12, 34.
- (51) Crepaldi E.L., Pavan P.C., Tronto J., Valim J.B., *J. Colloid Interface Sci.*, 2002, 248.
- (52) Kekicheff P., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1991, 198, 131.
- (53) Soler Illia G.J.A.A., comunicación privada, de toda racionalidad.
- (54) Beck J.S., Vartuli W.J., Roth M.E., Leonowicz C.T., Kresge K.D., Schmitt C.T., Chu W., Olson D.H., Sheppard E.W., McCullen S.B., Higgins J.B., Schlender J.L., *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 10834.
- (55) Rodríguez J., comunicación privada con un vecino ejemplar del pasillo del Tandar.
- (56) Handbook CRC 61<sup>st</sup> Ed
- (57) James R.C., *Environ. Sci. Technol.*, 1985, 19, 980.
- (58) Sperling L.H., *Introduction to Physical Polymer Science*, 1996, 2<sup>nd</sup> Edition, John Wiley & Sons, INC., pag. 428.
- (59) Hiemenz P.C., Rajagopalan R., *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, 1997, 3<sup>rd</sup> Edition, Marcel Dekker, New York.
- (60) [www.epa.gov/safewater/mcl.html](http://www.epa.gov/safewater/mcl.html)



## Capítulo 4

### *Síntesis hidrotérmica de HDL Ni(II)-Cr(III) y obtención de óxidos mixtos*

#### 4.1.-Introducción.

En los últimos años se ha reportado la síntesis de distintos HDL  $Ni_{1-x}Cr_x(OH)_2(A)_x \cdot nH_2O$ , ya sea intercalados con aniones pequeños, como el carbonato,<sup>1</sup> o con aniones más voluminosos, como los polivanadatos.<sup>2</sup> La preparación de este tipo de materiales es de especial interés en el área de la catálisis heterogénea, donde permanentemente se busca desarrollar nuevos óxidos mixtos, con diversas propiedades cristaloquímicas y texturales.<sup>3-15</sup>

La descomposición de térmica de HDLs Ni(II)-Cr(III) permite obtener fases oxídicas mixtas de alta área específica, que catalizan diversas reacciones, como la hidrogenación,<sup>16</sup> la condensación aldólica de cetonas,<sup>17</sup> el reformado con vapor,<sup>18-20</sup> etc. Estos óxidos mixtos también tienen cierto interés en el campo de los sensores semiconductores.<sup>21</sup>

La etapa más crítica en la preparación de catalizadores Cr-Ni de características texturales óptimas es la síntesis de los sólidos precursores (HDL); dada la inercia característica de ambos cationes, la cristalización basada en la disolución-reprecipitación de hidróxidos coprecipitados es muy lenta y los HDLs resultantes exhiben cristalinidad paupérrima. Debido a ello, es indispensable recurrir al envejecimiento prolongado, en condiciones hidrotérmicas, a fin de alcanzar la cristalinidad típica de HDL. Esto redundará en procedimientos engorrosos y largos.

La optimización y/o el desarrollo de procedimientos de síntesis de materiales requiere del conocimiento acabado de cada una de las reacciones involucradas durante las etapas preparativas. Por este motivo, en este Capítulo se introdujo al mecanismo de precipitación homogénea de HDLs de Ni(II)-Cr(III) y se estudió su posterior transformación térmica.

#### 4.1.1-El desafío (objetivos).

La dificultad de sintetizar un HDL  $\text{Ni}_{1-x}\text{Cr}_x(\text{OH})_2(\text{A})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$  a partir de soluciones acuosas está definido por la naturaleza de los cationes intervinientes, que obligan a recurrir a procedimientos de más de una etapa. La obtención de fases bien cristalizadas en un intervalo de tiempo corto será el objetivo fundamental de esta segunda etapa. Para lograr este objetivo es necesario realizar un análisis crítico de las estrategias de síntesis existentes, analizar criteriosamente las propiedades hidrolíticas y cristaloquímicas de los iones metálicos intervinientes y realizar un estudio experimental sistemático en condiciones escrupulosamente controladas. Nuestra aproximación de síntesis debe salvar las limitaciones que tiene el procedimiento tradicional, basado en el envejecimiento hidrotérmico de hidróxidos precursores amorfos. Justamente el concepto novedoso es superar, en la medida de lo posible, la instancia del sólido amorfo y lograr que en la solución se formen especies hidroxiladas mixtas de ambos cationes, con las características adecuadas para conducir con pocos cambios estructurales, es decir con pequeñas barreras cinéticas, a la cristalización del HDL. Hidroxilar a los cationes en forma controlada requiere utilizar una fuente de base homogénea. Esto evita la precipitación prematura, e irreproducible, de núcleos sólidos. La producción de base debe poder ser controlada mediante variables experimentales adecuadas como por ejemplo, la temperatura. En el pasado, hemos podido sintetizar con éxito fases mixtas de Ni(II)-Cu(II) con alto grado de sustitución, utilizando el método de la urea.<sup>22</sup> La adaptación de este procedimiento para la preparación de HDLs de Ni(II)-Cr(III) nos impone explorar exhaustivamente varias condiciones de síntesis y permite ampliar la discusión acerca de las limitaciones inherentes del método de la urea. A fin de maximizar la velocidad de alcalinización de la solución, utilizaremos un reactor de microondas como fuente de calentamiento.

En este trabajo se investiga la influencia de diversas variables de síntesis (concentración de reactivos, tiempo y temperatura de envejecimiento) Los resultados obtenidos se discutirán considerando las especies solubles propias de ambos cationes, así como las fases sólidas características en que precipitan. En definitiva, los objetivos fundamentales son:

-Sintetizar HDLs  $\text{Ni}_{1-x}\text{Cr}_x(\text{OH})_2(\text{A})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$  cristalinos en una única etapa y reducir los tiempos de preparación, a través de un método homogéneo y reproducible, optimizando las condiciones experimentales.



-Describir los resultados considerando la cinética y la termodinámica de los cationes involucrados y sus fases sólidas características, explicando la sucesión de transformaciones que conducen desde la solución al cristal.

-Evaluar el papel de las microondas como fuente de calor en la síntesis hidrotérmica.

-Caracterizar las fases oxídicas obtenidas al descomponer térmicamente HDLs de Ni(II)-Cr(III) de composición variable.

#### 4.1.2-Reactores de microondas para la síntesis de materiales.

El uso de calentamiento por microondas en procedimientos de síntesis ha sido explotado con gran éxito por la química orgánica.<sup>23</sup> Su uso dentro del ámbito de la ciencia de materiales, es mucho más reciente y los ejemplos son mucho menos abundantes, pero actualmente registra un crecimiento notable. Dos vertientes principales pueden diferenciarse: las síntesis en medio líquido (incluida las acuosas o hidrotérmicas) y las síntesis en fase sólida. En cuanto al tipo de sistemas utilizados en la síntesis con microondas, la mayoría opera en batch, con reactores cerrados. Gracias a la construcción hermética de los reactores comerciales, es posible tener un estricto control de la atmósfera interna, en el caso que la reacción lo requiera. Los sistemas en flujo aún se encuentran en desarrollo.<sup>24</sup>

En lo que respecta a la síntesis en fase líquida, se basa en el calentamiento del agua de soluciones o suspensiones acuosas, para favorecer procesos de cristalización o recristalización, en tiempos cortos. Se ha reportado la síntesis de óxidos mixtos,<sup>25,26</sup> ALPON's,<sup>27,28</sup> intercambiadores aniónicos,<sup>29</sup> nanopartículas metálicas,<sup>30</sup> etc. También se ha informado la modificación de estructuras preexistentes, a través de procesos de intercambio/pilareo de arcillas.<sup>31</sup>

Debido a las mejoras observadas (con respecto a los procedimientos hidrotérmicos convencionales), se ha planteado la posible influencia de efectos denominados "no térmicos", es decir, asociados más a la dinámica experimentada por el solvente, que a la temperatura macroscópica observada. Se ha mencionado que es posible que el campo oscilante de las microondas contribuya a remover una o más de las moléculas de agua de la primera esfera de hidratación de los cationes metálicos, "desnudándolos";<sup>32</sup> estos cationes "desnudos" pueden así aceptar, con mayor facilidad, otros ligandos. Esto parece razonable si se considera que en muchos casos es la remoción del agua de hidratación lo que limita la velocidad de crecimiento de una fase sólida, donde el catión debe ligarse a un anión. Hasta qué punto la acción de las



microondas labiliza las aguas de solvatación, es una pregunta que, por ahora, carece de una respuesta concreta.

La utilización de medios líquidos no se limita a las soluciones acuosas, recientemente se ha reportado la síntesis de nanopartículas de óxidos mixtos obtenidos al calentar cloruros, acetatos y alcóxidos metálicos en etilenglicol.<sup>33</sup>

En el caso de la síntesis en fase sólida, el calentamiento se consigue por la disipación de calor que experimenta uno o más de los sólidos que constituyen la mezcla reactiva. De no cumplirse con esta condición, se recurre a una suerte de crisol que absorbe la radiación con alta eficiencia y la disipa en forma de calor. En el mercado existen crisoles de carburo de silicio, que absorben prácticamente un 100 % de la radiación. Operando con una potencia de  $10^4$  calorías por minuto, se logran calentamientos que van desde temperatura ambiente a los 1000 °C, en sólo 2 minutos. Esto puede ser muy útil para minimizar pérdidas de material cuando en la mezcla de reacción hay sólidos con alta presión de vapor. Una extensa revisión sobre este aspecto de las aplicaciones de las microondas puede encontrarse en el trabajo de Clark y Sutton.<sup>34</sup>

#### 4.1.3-Métodos homogéneos de precipitación.

La estrategia que se utiliza para impulsar la formación de sólidos en fase homogénea es la generación en el seno mismo de la solución, de al menos uno de los reactivos necesarios para la precipitación. Cuando la concentración de reactivos se incrementa en forma controlada, se alcanza una sobresaturación crítica que dispara la nucleación de la fase sólida en toda la solución, en un único evento. Producida la nucleación, las partículas crecen a expensas de la difusión de los reactivos desde el seno de la solución hacia la superficie de las mismas.<sup>35</sup> De este modo es que se logra obtener una población de partículas de tamaño similar (monodispersa), en forma reproducible. Esto se puede lograr de diversas maneras; ya sea alterando variables como la temperatura, generando el reactivo *in situ* por una reacción previa o con una combinación de ambas.

Los siguientes son algunos de los métodos homogéneos más comúnmente utilizados, ejemplificados con algunas aplicaciones exitosas.

*Descomposición de complejos:* se basa en mantener secuestrado al catión en la forma de un complejo soluble. La desaparición gradual de este complejo (descomposición térmica intramolecular, reacción de oxidación, etc.) libera en forma controlada al catión y permite la



precipitación. Óxidos de Cu(II) o Zn(II) pueden obtenerse en forma controlada descomponiendo sus complejos con aminas.<sup>36</sup> El peroxo complejo de Ti(IV) puede oxidar al complejo Ba(EDTA)<sup>2-</sup> para formar BaTiO<sub>3</sub> monodisperso.<sup>37</sup>

*Formación del catión in situ:* se puede generar al catión precipitante en el seno de la solución a través de alguna reacción redox adecuada. Un ejemplo es la precipitación de óxido de Cu(I) por la reducción *in situ* de soluciones de Cu(II) en presencia de tartratos.<sup>38</sup>

*Hidrólisis forzada:* al llevar una solución conteniendo cationes a condiciones hidrotérmicas, no sólo las constantes de hidrólisis del agua y de las especies solubles se modifican sino también los equilibrios de solubilidad. Soluciones que a temperatura ambiente no se encuentran saturadas respecto a una fase sólida, pueden estarlo si son llevadas a condiciones hidrotérmicas. Dependiendo de los aniones presentes, se pueden obtener de este modo óxidos, oxohidróxidos,<sup>39</sup> sales básicas,<sup>40</sup> hidróxidos amorfos,<sup>41</sup> etc.

*Alcalinización homogénea:* en este caso el reactivo que se genera en forma controlada es el oxhidrilo. Cualquier reacción que basifique en forma controlada permite aplicar esta estrategia; las más comunes son la hidrólisis térmica de formamida o urea. En virtud de ser el método elegido para nuestro trabajo, mayores detalles sobre éste se presentan en la Sec. 4.1.5.

#### 4.1.4-Etapas en la precipitación de un hidróxido metálico.

A continuación se describen las etapas principales del proceso de formación de una fase sólida tipo oxohidróxido metálico, a partir de la hidroxilación de un catión  $Me^{n+}$ .<sup>42</sup>

- a- *Hidrólisis homogénea:* un aumento en la concentración de OH<sup>-</sup>, impulsa la hidroxilación parcial del catión. Los monómeros  $Me(OH)_y^{(n-y)+}$  condensan en forma de especies polinucleares del tipo  $Me_x(OH)_y^{(nx-y)+}$ .
- b- *Inducción-nucleación homogénea:* las especies acuosas alcanzan un grado de hidroxilación crítico y se dispara la nucleación de la fase sólida del tipo  $Me(OH)_n$ . La aparición de esta fase sólida se da a un pH mayor que el definido por el producto de solubilidad de  $Me(OH)_n$ , lo que refleja la necesidad de alcanzar un cierto grado de sobresaturación (sobresaturación crítica) para iniciar la nucleación.
- c- *Crecimiento por precipitación:* luego de la explosión de núcleos, éstos crecen, consumiendo los cationes disueltos y base, hasta que se alcanza el equilibrio de solubilidad. En el caso del método de la urea, la relajación del grado de sobresaturación se manifiesta muchas veces como un descenso abrupto de pH, aunque no se puede atribuir este efecto

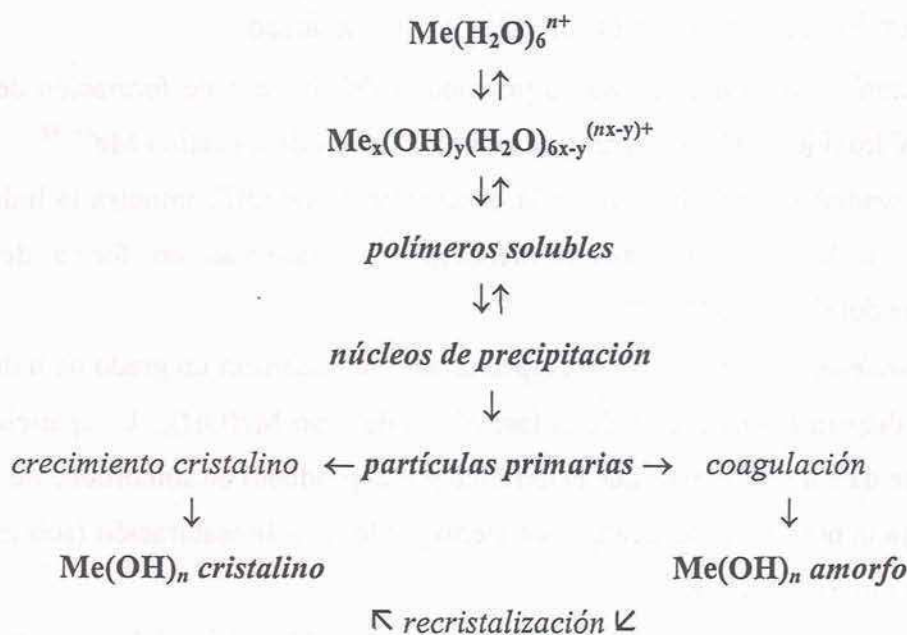
solo al crecimiento; la relajación de la sobresaturación crítica se debe tanto a la nucleación como al crecimiento de los núcleos, procesos que son muy difíciles de distinguir experimentalmente.

- d- *Crecimiento por agregación:* conforme se desarrolla la etapa anterior, la fase sólida naciente experimenta una disminución en su carga superficial. Finalmente las partículas primarias coagulan formando agregados, que coalescen para dar las partículas finales o secundarias.
- e- *Transformación de fase:* normalmente se origina, en primera instancia una fase sólida de baja estabilidad termodinámica, pero favorecida por cuestiones cinéticas, según lo indica la Regla de Ostwald.<sup>43</sup> El sólido se disuelve para reprecipitar en la forma cristalina más estable en esas condiciones. El cambio puede darse no sólo en términos de estructura cristalina sino también en composición.

El Esquema 4.1 representa las instancias fundamentales comprendidas entre el catión en solución y la formación del hidróxido cristalino, así como la reversibilidad de las mismas.<sup>44</sup>

45

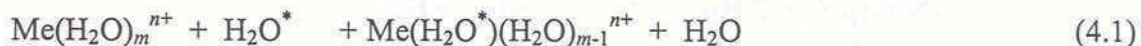
*Esquema 4.1, secuencia de equilibrios de hidroxilación para la precipitación.*



La facilidad con que se desarrollen las primeras polimerizaciones, el crecimiento y las transformaciones de fase, está íntimamente asociada a la cinética de intercambio de aguas de coordinación de los cationes involucrados. El establecimiento de uniones *ol* y eventualmente *oxo* requiere de la expulsión de moléculas de agua o grupos oxhidrilo que inicialmente se



encuentran coordinando a los cationes. En la Tabla 4.1 se presentan los valores de la constante cinética correspondiente a la reacción de intercambio de aguas de coordinación, a 298 K.



medidas a 298 K mediante RMN, correspondientes a cationes que pueden constituir estructuras HDL.

Tabla 4.1, constantes cinéticas del intercambio de aguas de coordinación a 298 K.

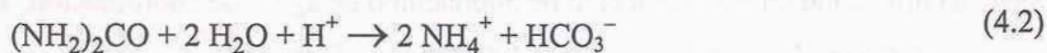
Me(II)	$k_{ex} \text{ Me-H}_2\text{O/s}^{-1}$	Me(III)	$k_{ex} \text{ Me-H}_2\text{O/s}^{-1}$
Zn	$3 \cdot 10^7$	Co	0.1
Co	$1.1\text{-}2.4 \cdot 10^6$	Cr	$4.3\text{-}5.8 \cdot 10^{-7}$
Fe	$3.2 \cdot 10^6$	Al	16
Mg	$5.2 \cdot 10^5$	In	$4 \cdot 10^4$
Cu	$5 \cdot 10^9$	Fe	$0.8\text{-}2 \cdot 10^4$
Ni	$2.7\text{-}3.6 \cdot 10^4$	Ga	$0.72\text{-}1.8 \cdot 10^3$
Cd	$5 \cdot 10^8$	V	$1\text{-}1.6 \cdot 10^3$

#### 4.1.5-Método de la urea.

La hidrólisis de la urea permite alcalinizar soluciones de forma homogénea, facilitando el control de las condiciones de precipitación. Este procedimiento es el método de (co)precipitación en fase homogénea más reconocido.<sup>46-49</sup> Originado en la química analítica,<sup>50</sup> recobró interés en los años ochenta, cuando Matijević<sup>51</sup> reporta la síntesis de un sinnúmero de precursores de óxidos monodispersos. Este método ha brindado excelentes resultados en la preparación de hidróxidos, oxohidróxidos, óxidos, carbonatos, sales básicas e hidroxocarbonatos mixtos.<sup>52,53</sup> A pesar del uso extendido de este método, la compleja competencia entre cinética y termodinámica hace difícil una predicción de los productos finales.<sup>54</sup>

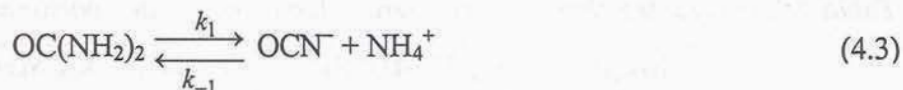
Un minucioso análisis sobre la incidencia de dichos factores sobre la estructura, composición, morfología y tamaño de partícula fue presentado por Soler Illia.<sup>55</sup> Más allá de las limitaciones propias de cualquier análisis, los conceptos introducidos en dicho trabajo permiten predecir aceptablemente las características de los sólidos que se busca sintetizar.

Durante la descomposición térmica de soluciones de urea, la velocidad de aporte de base puede regularse eficazmente variando la temperatura; la reacción global puede describirse según la siguiente ecuación

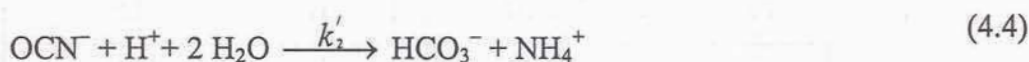


Entre los 343 y 363 K, la reacción 4.2 ocurre en dos etapas.<sup>56-60</sup>

*Formación reversible de cianato de amonio*



*Hidrólisis irreversible de los iones cianato*



La velocidad de este segundo paso depende de pH del siguiente modo

$$k'_2 = k_2^0 + k_2[\text{H}^+] \quad (4.5)$$

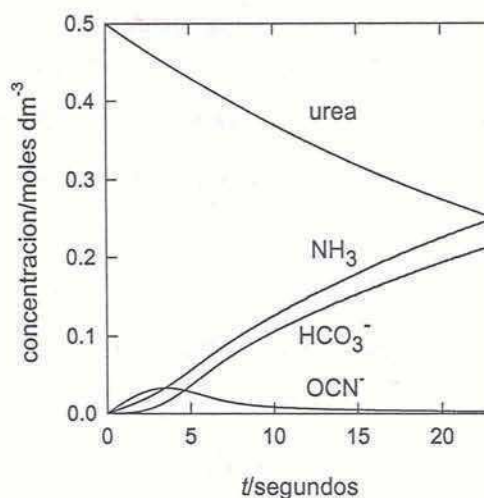
En el ámbito hidrotérmico, la cinética de hidrólisis de la urea puede describirse como dos pasos irreversibles sucesivos e independientes de pH; la Tabla 4.2 presenta los valores de las constantes cinéticas determinados por el grupo del profesor Thomas Brill<sup>61,62</sup> para el intervalo 473-493 K.

*Tabla 4.2, constantes cinéticas para la reacción de hidrólisis de urea a 473 y 493 K*

T/K	$10^2 k_1, \text{s}^{-1}$	$k_2, \text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
473	2	3.1
493	3	12

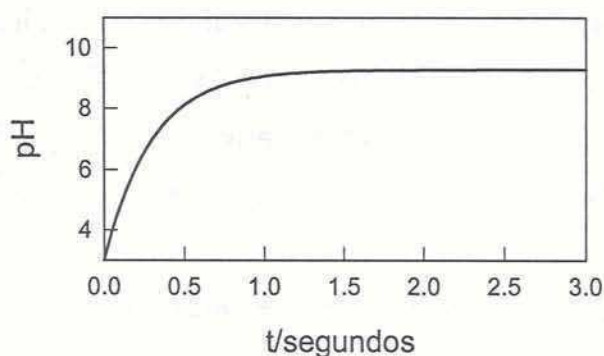
La Fig. 4.1 presenta una resolución numérica de la descomposición de una solución de urea 0.5 M a 493 K; notar que el 50 % de urea se descompone en tan sólo 22 segundos. En condiciones de hidrólisis moderadas, es decir a 353 K, el tiempo de vida media de la urea ronda los días.<sup>54</sup>





**Figura 4.1** Variación de la concentración de urea, intermediarios y productos en función del tiempo para una hidrólisis a 493 K.

El valor máximo de pH que se puede alcanzar por la hidrólisis de urea en un sistema cerrado es cercano a 9.2 (pH a 298 K). Al hidrolizar una solución de urea 0.5 M a 493 K se alcanza dicho valor en pocos segundos. En la Fig. 4.2 se representa la variación de pH con el tiempo en dichas condiciones.



**Figura 4.2** Incremento de pH para la hidrólisis de urea 0.5 M a 493 K, calculado considerando las constantes de la Tabla 4.1.

La discusión anterior tiene por objeto mostrar la escala de tiempo en que las reacciones involucradas en nuestra síntesis pueden ocurrir. Es tan sólo una primera aproximación simplificada del sistema utilizado; recordemos que en el tratamiento anterior no se tiene en cuenta la presencia de los iones metálicos. Al producirse una precipitación, se consumen

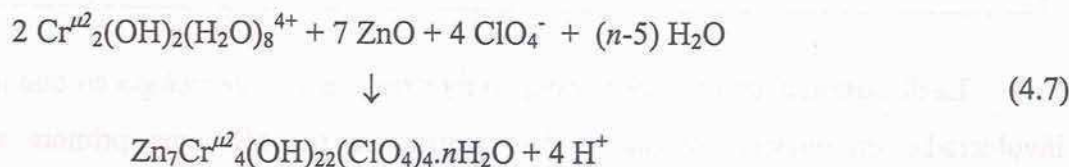
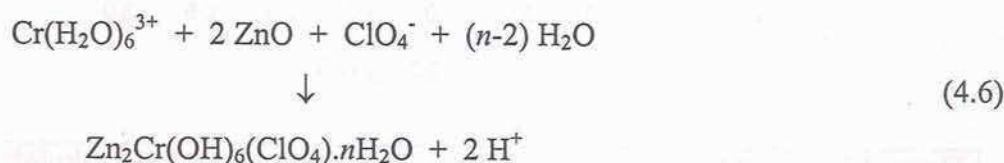
oxhidrilos y carbonatos de modo que los balances de masa y las ecuaciones diferenciales se hacen mucho más complejas, especialmente por tratarse de cinéticas heterogéneas. También hemos ignorado las posibles consecuencias cinéticas que tienen los metales sobre la cinética de hidrólisis de urea.<sup>63,64</sup>

#### 4.1.6-Los distintos métodos de síntesis de HDLs.

Antes de explicar los aspectos concernientes a la síntesis propuesta y desarrollada en este trabajo de tesis, se presenta una breve reseña de los métodos tradicionales de síntesis de HDLs y se discuten sus limitaciones para el sistema propuesto en este estudio.

*Coprecipitación a pH constante:* según la facilidad con que los cationes involucrados puedan recrystalizar (labilidad), el producto precipitado puede ser desde un sólido amorfo conteniendo los hidróxidos de ambos cationes hasta la fase mixta buscada. En general, para alcanzar una alto grado de cristalinidad, la etapa de envejecimiento se prolonga por algunas horas a 343 K, como en el caso del  $Mg_{1-x}Al_x(OH)_2(CO_3)_{x/2}.nH_2O$ . Sin embargo, para el sistema Cr(III)-Ni(II), en el otro extremo, este tratamiento posterior, necesariamente debe hacerse en un ámbito hidrotérmico, y aún así, debe extenderse por espacio de días.<sup>65-67</sup>

*Impregnación-recristalización:* se ha reportado que es posible obtener cubrimientos delgados de  $Me^{II}_{1-x}Al_x(OH)_2(NO_3)_x.nH_2O$  sobre alúmina, por la mera impregnación de  $\gamma-Al_2O_3$  con soluciones de  $Me(NO_3)_2$ , siendo  $Me(II) = Co, Zn$  o  $Ni$ .<sup>68-72</sup> En forma análoga, se ha obtenido HDL Zn(II)-Cr(III) mediante la reacción heterogénea de monómeros de Cr(III), y de dímeros,  $Cr^{\mu 2}_2(OH)_2(H_2O)_8^{4+}$ , con partículas de ZnO en medio ácido,<sup>73</sup> según las siguientes reacciones generales:



En este caso el óxido (ZnO) se disuelve por completo para reprecipitar en la forma de un HDL. Este procedimiento también puede utilizarse en la preparación de HDL Cu(II)-Cr(III),



impregnando CuO con Cr(III),<sup>74</sup> pero resulta inadecuado cuando el óxido del metal divalente es de disolución lenta; tal es el caso del NiO.

*Mezcla de hidróxidos puros-recristalización:* muy recientemente se ha informado la síntesis de HDL Mg-Al mediante el envejecimiento hidrotérmico de una mezcla de los hidróxidos puros de Al(III) y Mg(II) en presencia de una sal del anión de interés.<sup>75</sup> La relevancia de esta síntesis radica en la posibilidad de cristalizar un HDL sustituido con oxhidrido o bien un anión de baja afinidad, que con los procedimientos tradicionales sería desplazado por los aniones de las sales originales de ambos cationes. McLaughlin *et al.*<sup>76</sup> observaron la aparición de fases HDL por la interacción de suspensiones acuosas de brucita, Mg(OH)<sub>2</sub>, con suspensiones acuosas de hidróxido, oxohidróxido, hidroxocarbonato e hidroxiclورو de aluminio, a temperatura ambiente. Este procedimiento no es aplicable para la preparación de HDL Ni(II)-Cr(III), pues el Ni(OH)<sub>2</sub> es mucho más inerte y el Cr(OH)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> activo tiende a pasivarse en forma de Cr(OH)<sub>3</sub> amorfo.<sup>77</sup>

*Precipitación en fase homogénea:* la síntesis en fase homogénea mediante hidrólisis térmica de urea ha sido probada recientemente. Costantino *et al.*<sup>78</sup> exploraron la síntesis HDLs de Ni(II)-Al(III), Zn(II)-Al(III) y Mg(II)-Al(III), hidrolizando urea (373 K, 36 hs.). Si bien la cristalinidad de los HDLs de Zn(II)-Al(III) y de Mg(II)-Al(III) es muy buena, estos autores concluyen que este procedimiento es inadecuado para la síntesis de HDLs de Ni(II)-Cr(III). Más recientemente, Ogawa *et al.*<sup>79</sup> exploraron condiciones hidrotérmicas suaves (423 K), con las que obtuvieron hidrotalcitas de Mg(II)-Al(III) bien cristalizadas, con una estrecha distribución de tamaño de partícula, pero no investigaron la preparación de otros HDLs.

#### 4.1.7-¿Es posible obtener HDL Ni(II)-Cr(III) por nucleación homogénea?

Los intentos fallidos de Costantino *et al.*<sup>78</sup> para obtener HDLs Ni(II)-Cr(III) con el método de la urea alertan sobre la necesidad de analizar las características de la química hidrolítica de los cationes en cuestión, así como las variables propias del método elegido, en este caso el de la urea. Dentro de los metales de transición divalentes que forman HDL, el Ni(II) es uno de los más inertes (ver Tabla 4.1). Su configuración electrónica  $d^8$  le confiere cierta inercia al intercambio de sus aguas de coordinación respecto a otros cationes divalentes, siendo su constante característica a 298 K igual a  $3 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ .<sup>80</sup> Para enmarcar la discusión del comportamiento de este catión en presencia de urea y sus productos de hidrólisis, debemos tener en cuenta todas las fases sólidas posibles así como las especies solubles. Las constantes

presentadas en la Tabla 4.1 corresponden a los equilibrios a 298 K. Nuestra síntesis se desarrolla a temperaturas mucho mayores, no obstante, el uso de estas constantes nos permite hacer una estimación relativa, de la distribución de las especies presentes. La Tabla 4.3 presenta la información de constantes termodinámicas de equilibrio para las especies hidroxiladas y los productos de solubilidad de las fases sólidas de Ni(II), en medio acuoso a 298 K.<sup>81</sup>

Tabla 4.3, equilibrios de hidroxilación, complejación y precipitación de Ni(II) a 298 K.

equilibrio	log <i>K</i> (298 K)
$\text{Ni}^{2+} + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{Ni}(\text{OH})^+$	4.1
$\text{Ni}^{2+} + 2 \text{OH}^- \leftrightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2(\text{ac})$	8
$2 \text{Ni}^{2+} + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{Ni}_2(\text{OH})^{3+}$	3.3
$\text{Ni}^{2+} + 3 \text{OH}^- \leftrightarrow \text{Ni}(\text{OH})_3^-$	11
$4 \text{Ni}^{2+} + 4 \text{OH}^- \leftrightarrow \text{Ni}_4(\text{OH})_4^{4+}$	28.3
$\text{Ni}^{2+} + 2 \text{OH}^- \leftrightarrow \alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2(\text{s})$	-15.2
$\text{Ni}^{2+} + 2 \text{OH}^- \leftrightarrow \beta\text{-Ni}(\text{OH})_2(\text{s})$	-17.2
$\text{Ni}^{2+} + \text{NH}_3 \leftrightarrow \text{Ni}(\text{NH}_3)^{2+}$	2.81
$\text{Ni}^{2+} + 2 \text{NH}_3 \leftrightarrow \text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	5.08
$\text{Ni}^{2+} + 3 \text{NH}_3 \leftrightarrow \text{Ni}(\text{NH}_3)_3^{2+}$	6.85
$\text{Ni}^{2+} + 4 \text{NH}_3 \leftrightarrow \text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	8.12
$\text{Ni}^{2+} + 5 \text{NH}_3 \leftrightarrow \text{Ni}(\text{NH}_3)_5^{2+}$	8.93
$\text{Ni}^{2+} + 6 \text{NH}_3 \leftrightarrow \text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	9.08
$\text{Ni}^{2+} + \text{OCN}^- \leftrightarrow \text{Ni}(\text{OCN})^+$	1.97
$\text{Ni}^{2+} + 2 \text{OCN}^- \leftrightarrow \text{Ni}(\text{OCN})_2(\text{ac})$	3.53
$\text{Ni}^{2+} + \text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{Ni}(\text{HCO}_3)^+$	1.59
$\text{Ni}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{NiCO}_3(\text{ac})$	3.57
$\text{Ni}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{NiCO}_3(\text{s})$	6.87

Anteriormente se ha estudiado la precipitación de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  utilizando el método de la urea.<sup>82</sup> A diferencia de la precipitación de cationes como el Cu(II), donde se observan fases iniciales amorfas,<sup>83</sup> en el caso del Ni(II), la primera fase que se obtiene es un hidróxido laminar turbostrático o de baja cristalinidad, denominado  $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ .<sup>84,85</sup> Dicha estructura está emparentada con los HDL, ya que se trata de una sucesión de láminas de  $\text{Ni}_n(\text{OH})_{2n}$  con



empaquetamiento hexagonal o brucítico. Estas láminas están apiladas a una distancia periódica interbasal,  $d_{001}$ , pero a diferencia de los HDL, se encuentran parcialmente rotadas al azar.<sup>86</sup>

La fase  $\beta$  es la más estable (ver Tabla 4.3). La formación de la fase  $\alpha$ , menos estable, está favorecida cinéticamente, y es otro ejemplo de la regla de Ostwald.<sup>43</sup> La posterior evolución mediada por el envejecimiento de la fase  $\alpha$  a la fase  $\beta$ , depende de las condiciones experimentales. En condiciones moderadas, solo es posible sintetizar  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub>, inclusive después de experimentos prolongados (días).<sup>87</sup> Respecto al mecanismo de formación del sólido, Soler Illia *et al.*<sup>84</sup> sugirieron en el pasado que la condensación ordenada de unidades tetraméricas ofrece un camino razonablemente sencillo para la formación del sólido. Por otra parte, Buratin *et al.*<sup>88</sup> propusieron que especies neutras, como el dímero Ni<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>, pueden condensar efectivamente y dar origen a la estructura del sólido. Por otra parte, no existe información concluyente acerca del mecanismo por el cual se produce la transformación  $\alpha \rightarrow \beta$ , aunque se ha postulado que éste procede por disolución-reprecipitación, por efecto del aumento de la temperatura y/o la actividad de oxhidrilo.<sup>89</sup>

En el caso del Cr(III), nos enfrentamos al verdadero paradigma de la inercia química. Debido a su excepcional inercia al intercambio de ligandos, las transformaciones que sufren las especies y/o las fases sólidas de Cr(III) son lo suficientemente lentas como para aislar y conocer en detalle las especies características de todas las etapas de hidroxilación. Este catión de transición, de configuración  $d^3$ , posee una constante de intercambio de aguas de coordinación característica, a 298 K, igual a  $5 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ .<sup>14</sup> La explicación para este hecho la han dado Schläfer y Gliemann, en 1969, en base a consideraciones propias de la teoría del campo de ligandos. La barrera energética necesaria para pasar de un octaedro regular a una pirámide cuadrática o una bipirámide pentagonal es máxima para la configuración  $d^3$ .<sup>90</sup>

Este valor extremadamente bajo (11 órdenes de magnitud menor que el del Ni(II) !!!) nos impone considerar en profundidad todas las instancias de su química hidrolítica y de precipitación. Las especies hidroxiladas de Cr(III) fueron aisladas y caracterizadas exhaustivamente por Stunzi y Marty<sup>91-94</sup> a mediados de los años ochenta. Sus trabajos abarcaron sistemáticamente aspectos cinéticos, termodinámicos, e inclusive estructurales, acerca de las especies acuosas en cuestión. En la Tabla 4.4 se presentan las constantes de los equilibrios de complejación, precipitación e hidroxilación del Cr(III).



Tabla 4.4, reacciones de hidroxilación, complejación y precipitación de Cr(III) a 298 K.

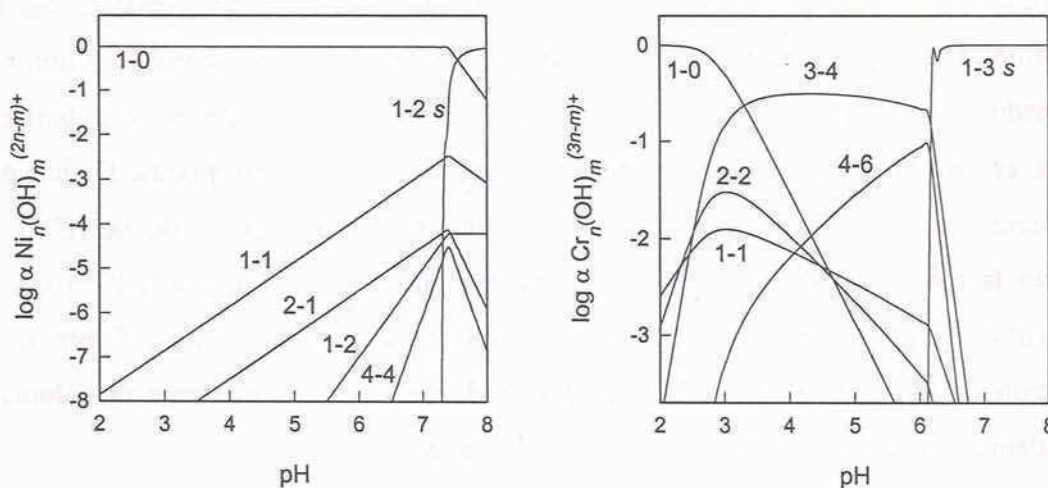
Equilibrio	log <i>K</i> (298 K)
$\text{Cr}^{3+} + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{Cr}(\text{OH})^{2+}$	10.4
$2 \text{Cr}^{3+} + 2 \text{OH}^- \leftrightarrow \text{Cr}_2(\text{OH})_2^{4+}$	23
$3 \text{Cr}^{3+} + 4 \text{OH}^- \leftrightarrow \text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$	34
$4 \text{Cr}^{3+} + 6 \text{OH}^- \leftrightarrow \text{Cr}_4(\text{OH})_6^{6+}$	14.1
$\text{Cr}^{3+} + 3 \text{OH}^- \leftrightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3 \text{ activo}$	30
$\text{Cr}^{3+} + 3 \text{OH}^- \leftrightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3 (\text{ac})$	24
$\text{Cr}^{3+} + 4 \text{OH}^- \leftrightarrow \text{Cr}(\text{OH})_4^-$	28.6
$\text{Cr}(\text{NH}_3)_4^{3+} + \text{NH}_3 \leftrightarrow \text{Cr}(\text{NH}_3)_5^{3+}$	1.6
$\text{Cr}(\text{NH}_3)_5^{3+} + \text{NH}_3 \leftrightarrow \text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	1.5
$\text{Cr}^{3+} + 6 \text{NH}_3 \leftrightarrow \text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	13

Dada la notable inercia del Cr(III) para liberar sus aguas de coordinación, la precipitación del hidróxido, es mediada por la desprotonación paulatina de las moléculas de agua coordinadas, esto es, por el ataque de oxhidrilos libres sobre éstas. El conjunto de monómeros neutros  $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3$  puede ser amorfo o bien unirse en forma relativamente ordenada a través de uniones del puente de hidrógeno, dando origen a partículas cristalinas de fórmula  $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ , un sólido conocido como  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  “activo”.<sup>95,96</sup> Inclusive, se ha observado que esta secuencia de precipitación también se cumple al basificar una solución de dímeros  $\text{Cr}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8^{4+}$ , siendo  $\text{Cr}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2$  la fórmula mínima del sólido.<sup>97</sup> Durante el envejecimiento de estas fases cristalinas metaestables, se establecen puentes de tipo *ol* energéticamente más estables. La distancia entre los cationes disminuye y la estructura cristalina inicial se pierde. Finalmente, parte de los puentes *ol* vecinos condensan y eliminan agua, para dejar establecida una unión de tipo *oxo* entre los núcleos. Este proceso de oxolación es lento y requiere de temperaturas altas para concretarse en un tiempo razonable. El producto termodinámicamente estable al cual conducen estas condensaciones es un oxohidróxido de cromo llamado grimaldita, de fórmula  $\text{CrO}(\text{OH})$ .<sup>98</sup>

Cuando se alcalinizan soluciones de Cr(III) con defecto de oxhidrilos respecto a la estequiometría del  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , se observa la precipitación del hidróxido amorfo, que coexiste con monómeros parcialmente hidroxilados. Solamente un posterior envejecimiento hidrotérmico de esta suspensión conduce a la formación de los oligómeros de Cr(III), (especies termodinámicamente estables) y la redisolución total de del sólido amorfo.<sup>99</sup>



Conociendo el comportamiento hidrolítico de los cationes Cr(III) y Ni(II) podemos discutir ahora acerca de la factibilidad de coprecipitarlos en forma homogénea, en una fase mixta del tipo HDL. Por empezar, tenemos que ambos cationes poseen una rica familia de especies hidroxiladas polinucleares, que preceden y acompañan el fenómeno de precipitación de sus hidróxidos. La Fig. 4.3 presenta el diagrama de distribución de especies hidroxiladas de ambos cationes a 298 K.



**Figura 4.3** Diagrama de especies en función de pH para Ni(II) 0.01 M (izquierda) y Cr(III) 0.01 M (derecha). Los números corresponden a la cantidad de centros metálicos y su correspondiente grado de hidroxilación, siendo por ejemplo 3-4 de Cr(III) la abreviatura de la especie  $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$ .

La figura anterior está basada en la utilización de constantes termodinámicas a 298 K, que no describen estrictamente el comportamiento químico del sistema en las condiciones hidrotérmicas utilizadas en este trabajo. Sin embargo nos sirven de marco de referencia acerca de los productos que podemos hallar en nuestro sistema experimental.

Para que se desarrolle una fase HDL desde el comienzo de la precipitación, debemos asegurar que el Cr(III) forme especies hidroxiladas junto con el Ni(II). Si la velocidad de alcalinización no es lo suficientemente alta, el Cr(III) se desprotonará hasta precipitar masivamente como  $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (amorfo o de baja cristalinidad) a un valor de pH cercano a 6. El posterior agregado de base permitirá una posprecipitación de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  en forma segregada, al superar un valor de pH igual a 7. Solamente un envejecimiento hidrotérmico sostenido de esta mezcla de fases sólidas permite llegar al HDL buscado.

En la bibliografía sólo se cuenta con información detallada para sistemas de Ni(II) o de Cr(III) por separado, pero estos diagramas de especiación simples nos muestran que ambos cationes poseen una variedad de especies polinucleares. En el caso del Cr(III), en el intervalo de pH 3-6, prácticamente todos los cationes se encuentran hidroxilados, y fundamentalmente en forma de trímeros. En ese mismo intervalo, el Ni(II), debido a su menor acidez, está principalmente en la forma de monómero hexahidratado, pero de todas formas en esa ventana de pH también existen especies policatiónicas que llegan hasta el tetrámero. En una solución conteniendo ambos cationes, si la alcalinización ocurre a velocidades y a temperaturas elevadas, es razonable suponer que se originen especies hidroxiladas mixtas. Dichas especies mixtas serían buenas unidades de construcción para las partículas primarias de HDL. Cuanto mayor sea la concentración inicial de urea, más rápidamente se alcanzará la hidroxilación de ambos cationes y mas factible será la coprecipitación de los mismos. Sobre esta idea trabajaremos fundamentalmente, aplicando el método de la urea, con rampas de calentamiento que rápidamente nos lleven a condiciones hidrotérmicas.

## 4.2-Experimental.

### 4.2.1-Soluciones.

Para la síntesis de  $\text{Ni}_{1-x}\text{Cr}_x(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{x/2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , las soluciones madre de  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ , y urea (típicamente 0,1-0,5 mol  $\text{dm}^{-3}$ ) se preparan a partir de soluciones stock de cada una de las drogas en agua deionizada (conductividad  $< 1 \mu\text{S cm}^{-1}$ ). Una vez agregados los volúmenes correspondientes de cada una de las soluciones stock, se enrasa y se ajusta pH a un valor de 3.00. Este valor se eligió considerando el diagrama de especies de ambos cationes, con el objeto de evitar la proliferación de especies policatiónicas durante el almacenamiento. En el caso del Cr(III), se parte de  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (Mallinckrodt, calidad ACS). Las soluciones de nitrato de níquel se preparan disolviendo  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (Merck, calidad ACS). En ambos casos las soluciones son valoradas. Las soluciones de urea se preparan disolviendo una masa conocida de  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  (Carlo Erba, calidad ACS). Una vez preparadas las soluciones madre, se filtran con membrana de 0.22  $\mu\text{m}$  y se almacenan en frascos Nalgene® en heladera. Se prepararon soluciones que abarcan un intervalo de concentraciones entre  $1 \times 10^{-3}$  y  $5 \times 10^{-2}$  mol  $\text{dm}^{-3}$  en cada uno de los cationes y 0,05-0,5 mol  $\text{dm}^{-3}$  en urea.



#### 4.2.2-Síntesis.

La síntesis de los sólidos se realiza del siguiente modo: 50 mL de la solución madre se introduce en cada uno de los 8 reactores de Teflón® (ver Fig. 4.5). Una vez cerrados los 8 reactores, se introducen en el horno digestor de microondas (ver Fig. 4.4). Solamente uno de los reactores cuenta con la sonda de registro de presión y de temperatura. Se somete a una rampa de calentamiento hasta temperatura final constante (453-493 K) aplicando el máximo poder nominal del digestor (600 W); se registra presión y temperatura. Finalizado el tiempo de envejecimiento (5-180 min., incluyendo la duración de la rampa), los reactores son retirados del digestor y se sumergen en agua fría, para frenar el envejecimiento. Luego son abiertos y el contenido de los 8 reactores se colecta en un único recipiente para su posterior filtrado. Los sólidos obtenidos se filtran a través de membranas Millipore® de 0,22  $\mu\text{m}$  de diámetro de poro, y se lavan 6 veces con agua deionizada. Se secan en estufa a 50-60°C durante 2 a 3 horas. Las muestras se mantienen dentro de un desecador al vacío, a temperatura ambiente. Los sobrenadantes se guardan en frascos de vidrio, a fin de tomar pH y analizar la concentración de Cr(III), Cr(VI) y Ni(II) en solución mediante AAS.

#### 4.2.3-Descripción del arreglo experimental utilizado.

El equipo utilizado en este trabajo es un digestor de microondas comercial Milestone y está equipado con un magnetrón de 600 W. En la Fig. 4.4 se esquematiza el digestor y sus componentes fundamentales, así como el flujo de las microondas a través del mismo.

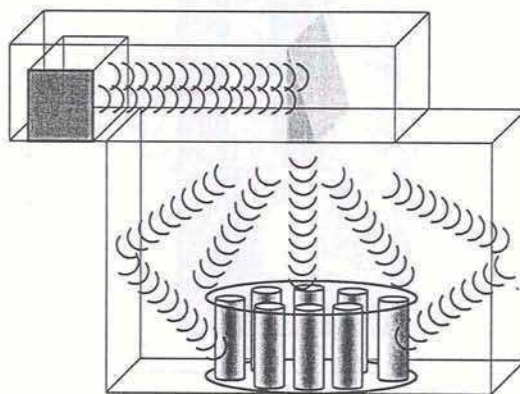


Figura 4.4 Representación esquemática de un digestor de microondas comercial multirreactor. En la parte superior se encuentra el magnetrón o fuente de las microondas. Estas son deflectadas al espacio de los reactores, donde son absorbidas y transformadas en calor.

Las microondas son generadas en el magnetrón que se encuentra en el extremo izquierdo del compartimiento superior, donde son guiadas hasta el deflector. Una vez deflectadas, ingresan al espacio del digestor propiamente dicho, incidiendo en forma directa o por reflexiones en las paredes, sobre el carrusel que contiene los reactores.

En la Fig. 4.4 se detalla la disposición de los reactores en el interior del digestor. Básicamente consta de un carrusel que tiene capacidad para 10 reactores, pero a fin de facilitar las operaciones, se trabaja con 8 de ellos solamente. De estos ocho reactores, solo uno posee las sondas para monitorear la presión y temperatura interna. La información de dichas sondas es colectada y analizada por un modulo controlador que se encuentra fuera del espacio irradiado. Dado que el carrusel rota en forma alternada y permanente, todos los reactores reciben una radiación estadísticamente similar haciendo representativa la información colectada por el reactor testigo.

Los reactores utilizados en este trabajo están contruidos con dos piezas monolíticas, un recipiente y una tapa, de Teflón®. El cierre hermético se logra con una estructura externa ajustable, que contiene a su vez una camisa cerámica que homogeneiza la temperatura del reactor en todo su volumen. La Fig. 4.5 muestra un corte esquemático de un reactor similar a los utilizados en este trabajo.

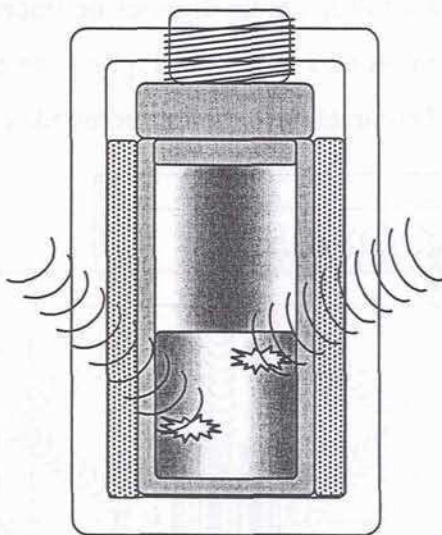


Figura 4.5 Corte del reactor utilizado: con el objeto de termalizar el reactor, el cilindro de Teflón® esta rodeado de una camisa homogeneizadora de temperatura. La estructura externa asegura el cierre hermético de la tapa del reactor.

Para minimizar y estandarizar el tiempo de enfriamiento, los reactores son removidos inmediatamente después de finalizado el experimento. Se los sumerge en agua fría, por espacio



de 30 minutos, hasta que la presión desciende a un bar, momento en que pueden ser abiertos sin riesgo.

#### 4.2.4-Análisis de PXRD.

El tamaño de la celda unidad puede inferirse a partir de las posiciones de los picos de índice  $[hkl]$ , mediante las ecuaciones que relacionan las distancias  $d_{hkl}$  con los parámetros de una dada red. Asimismo, la ecuación de Scherrer,

$$L_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl} \cos(\theta)} \quad (4.8)$$

donde  $\beta_{hkl}(2\theta)$  es el ancho del pico a media altura (FWHM), y  $\lambda$  (Cu  $K_\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$ ) es la longitud de onda del haz incidente, permite estimar la dimensión  $L_{hkl}$  (en  $\text{\AA}$ ) de la mínima unidad de difracción. Los valores de  $\beta_{hkl}$  se obtienen a partir del ancho de pico experimental,  $B$ , y se corrigen según  $\beta_{hkl} = B - b$ , en donde  $b$  representa el ensanchamiento de pico de origen instrumental. En nuestras condiciones utilizadas para la toma de los espectros de este trabajo, se registró un valor de  $b \approx 0,03^\circ$  que fue medido usando un espécimen de cuarzo altamente cristalino, para el que se supone no existen contribuciones de tamaño de cristalito al ancho del pico. El valor de  $L_{hkl}$  es, aproximadamente, la longitud del cristalito en dirección normal al plano del pico en cuestión.

#### 4.2.5-Análisis cristaloquímico por microscopía electrónica.

*Microscopía electrónica de barrido (SEM):* El *sembrado* de la muestra consiste en decantar una suspensión concentrada de la muestra en agua sobre un portamuestras de aluminio. La suspensión se deja evaporar al aire. Finalmente se efectúa un metalizado conductor sobre la misma. Generalmente se utiliza Au, depositado en forma de fina película, mediante *sputtering* en alto vacío.

*Microscopía electrónica de transmisión (TEM):* Las partículas se depositan sobre grillas de cobre cubiertas con membranas de grafito. El *sembrado* de la muestra consiste en decantar en forma balística una suspensión diluida de la muestra en agua sobre la grilla, con la ayuda de una centrífuga. Una vez depositada parte de la suspensión sobre la grilla, ésta es

retirada cuidadosamente de la suspensión y se deja evaporar el agua remanente al aire. Otra alternativa poco recomendable es resuspender la muestra sólida y luego depositarla sobre el portamuestras. La razón fundamental es que el grado de aglomeración y cementado de las partículas, luego de ser secadas, hace dificultosa su observación como tales en forma individual, aún tratándolas con ultrasonido. También es importante destacar que el ultrasonido puede dañar severamente las plateletas cristalinas, por lo que su uso no es recomendable.

*Difracción de electrones (ED) acoplado a TEM:* paralelamente con las observaciones de las partículas se obtuvieron patrones de difracción de electrones en diversas muestras. En aquellas muestras constituidas por partículas cristalinas del orden de la micra, se tomaron distintas determinaciones a lo largo de la misma, a fin de evaluar la coherencia del patrón obtenido.<sup>100</sup>

*Microsonda dispersiva en energía (EDS):* Tanto en SEM como en TEM, el cañón de electrones del microscopio genera un haz de electrones de energía variable (del orden de las decenas de kV), que impacta en la muestra, arrancando electrones internos (*K, L*) de los átomos de la muestra y eventualmente del portamuestra. El reacomodamiento de dichos electrones internos (en el caso de TEM, película de grafito, muestra y grilla de Cu) emite los rayos X característicos de cada especie atómica presente. La espectroscopía EDS, también conocida por su nombre comercial EDAX®, consiste en la recolección del espectro de radiación X proveniente de dicho reacomodamiento. Puede realizarse un análisis cualitativo de los átomos presentes por la posición de los picos, y semicuantitativo a partir de la integración del espectro (Intensidad vs. Energía), teniendo en cuenta la denominada corrección ZAF (Número atómico, *Z*, y efectos de Absorción y Fluorescencia). La penetración de los electrones en la muestra y la resolución lateral son del orden de 0,5-1  $\mu\text{m}$ , dependiendo de la energía incidente. En este trabajo se utiliza un haz de electrones de 30 KeV. Es importante destacar que de este análisis sólo se puede estimar la relación Cr/Ni en el sólido, pues el grafito del soporte domina la señal del carbono de la muestra, enmascarando el carbonato presente en el sólido.

#### 4.2.6-Análisis por Termogravimetría (TG) y Termogravimetría Diferencial (DTG).

El análisis termogravimétrico (TG) se realiza entre 298 y 1123 K, con una rampa de temperatura variable de 1 a 20 K min.<sup>-1</sup> y se utiliza corriente de N<sub>2</sub> (50 mL min.<sup>-1</sup>). El

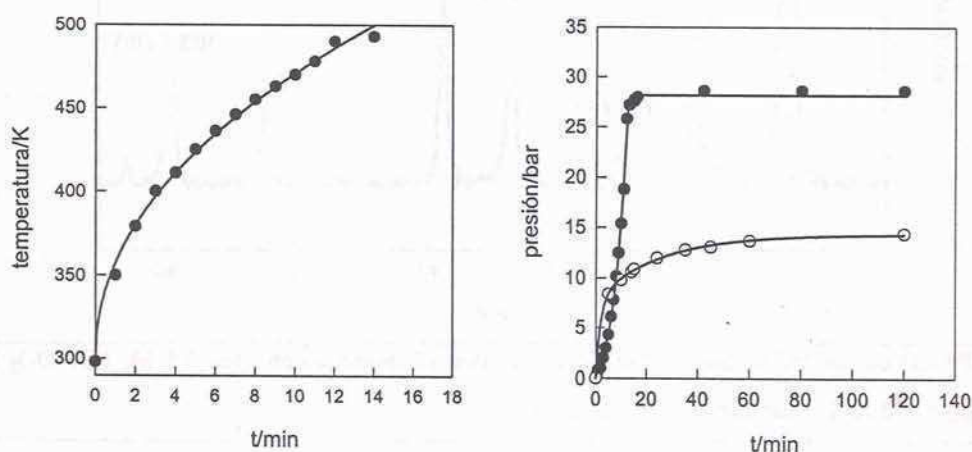


tratamiento térmico de los precursores se realiza en una termobalanza Shimadzu TG-50. Se pesan aproximadamente 40 mg de precursor, y se ingresa la muestra al interior del horno en un crisol de platino, limpio y seco. El calentamiento se realiza bajo una corriente de  $N_2$ , para prevenir la oxidación parcial de Cr(III) a Cr(VI) o a estados de oxidación intermedios. Una vez alcanzada la temperatura final prefijada, ésta se mantiene constante por espacio de 30 minutos en todos los casos.

### 4.3-Resultados y discusión.

#### 4.3.1-Comportamiento del arreglo experimental. Evolución de la presión y de la temperatura.

Antes de adentrarnos en lo que concierne a las fases sólidas obtenidas, presentaremos información concerniente al comportamiento del reactor utilizado en este trabajo. Puntualmente analizaremos el comportamiento de la presión y la temperatura para una experiencia de calentamiento típica, conteniendo urea 0.5 M. En la Fig. 4.6 se grafica la evolución de la presión y la temperatura en función del tiempo de calentamiento, operando al máximo poder nominal (600 W). A la izquierda, se presenta la velocidad de calentamiento del arreglo experimental utilizado. A la derecha se presenta la evolución de la presión en función del tiempo.



**Figura 4.6** Respuesta del equipo operando con 8 reactores y el máximo poder nominal de salida (600 W). *Izquierda:* rampa de calentamiento. *Derecha:* evolución de la presión en función del tiempo, alcanzando temperatura máxima de 453 K (○) ó, 493 K (●).

En la Fig. 4.6 (derecha), (las dos curvas corresponden a distintas temperaturas finales) se ve claramente que al alcanzar la temperatura final más baja (453 K), la presión está lejos del valor final máximo, lo que sugiere claramente que aún no se ha liberado todo el  $\text{NH}_3$ , es decir que la hidrólisis de la urea dista de ser completa. En el caso de la curva que alcanza los 493 K, donde la cinética de hidrólisis es más rápida, se observa que la presión se estabiliza una vez que se alcanza la temperatura final. Si bien el lapso de la rampa de calentamiento es de mayor duración, la hidrólisis de la urea se completa más rápido.

### 4.3.2-Los sistemas de un solo catión (simples).

#### 4.3.2.1-Precipitación de Ni(II) con urea.

A continuación se presenta en la Fig. 4.5 el PXRD del sólido obtenido al envejecer 15 minutos, a una temperatura final de 493 K, una solución conteniendo urea 0.5 M y  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  0.01 M, a  $\text{pH}_0 = 3.00$ . En dicho patrón de difracción se aprecia la coexistencia de las dos fases cristalinas de hidróxido de Ni(II).

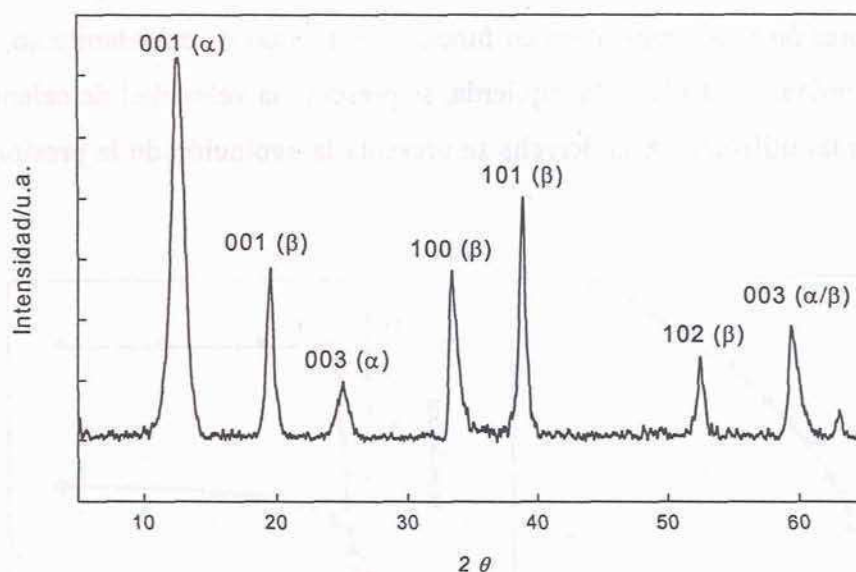


Figura 4.7 PXRD de los hidróxidos de Ni(II) envejecidos 15 minutos con urea 0.5 M,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  0.01 M,  $\text{pH}_0=3.00$ ,  $T_{\text{final}} = 493$  K. La fase  $\alpha$  coexiste con la fase  $\beta$ .

En este caso debe precipitar inicialmente el  $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$  (turbostrático), tal como sucede en condiciones suaves. Debido a que el calentamiento prosigue hasta alcanzar una temperatura final de 493 K, se avanza en la transformación hacia el  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ . Dado que la rampa de calentamiento abarca un intervalo superior a los 10 minutos, la precipitación la precipitación



debe ocurrir a una temperatura menor que la temperatura final de envejecimiento y por eso se obtiene esta mezcla de fases. En otras palabras, la formación de  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> es precedida por la precipitación de  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub>, aún en estas condiciones hidrotérmicas. En cuanto a otras fases sólidas, la formación de NiCO<sub>3</sub> está muy desfavorecida para todo valor de pH frente al  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>, por lo que no será considerada.<sup>55</sup>

Cuando el tiempo de envejecimiento se extiende a 30 minutos, se observa una redisolución total del Ni(II) en forma de complejos amoniacales. Esto no es sorprendente, pues si se considera la concentración total de Ni(II) y urea, las constantes de equilibrio de la Tabla 4.3 indican que la redisolución es termodinámicamente favorable.

De todos modos la fracción de urea que se necesita hidrolizar para alcanzar la condición de precipitación del hidróxido de níquel es pequeña. Inicialmente se puede describir las especies acuosas predominantes antes de la precipitación simplemente considerando los hidroxocomplejos. De ser importantes los complejos amoniacales desde el comienzo, la precipitación no se produciría y el catión permanecería en solución durante todo el envejecimiento.

#### 4.3.2.2-Precipitación de Cr(III) con urea.

En los experimentos realizados envejeciendo soluciones de Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 0.01 M en presencia de urea 0.5 M a 493 K por espacio de 60 minutos, una señal incipiente de CrO(OH) tipo grimaldita se observa en el patrón de PXRD.

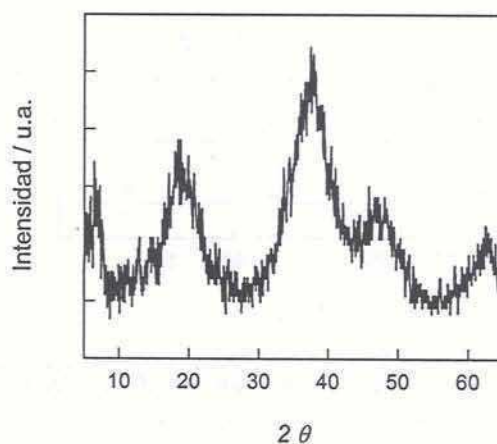


Figura 4.8 PXRD del oxohidróxido de Cr(III) obtenido al envejecer durante 60 minutos a una temperatura final de 493 K una solución de urea 0.5 M, Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 0.01 M, pH<sub>0</sub>=3.00.

La formación del  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3$  activo como del  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  amorfo han sido superadas. Si bien los picos son anchos y la intensidad del espectro es muy baja, el análisis termogravimétrico (ver Sec. 4.3.4) confirma que la muestra se ajusta a la estequiometría  $\text{CrO}(\text{OH})$ . Puntualmente, del PXRD de picos anchos observado, se puede inferir que el sólido está constituido por nanocristales de grimaldita. El hecho de no observar redisolución de  $\text{Cr}(\text{III})$  en forma de complejos amoniacaes no es llamativo, pues la cantidad de urea hidrolizada es suficiente para redissolver el  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , pero la grimaldita es mas insoluble.

#### 4.3.3-Los sistemas mixtos (HDL).

##### 4.3.3.1-El efecto de la temperatura de síntesis.

En primera instancia se estudió el efecto de la temperatura de envejecimiento en el ámbito hidrotérmico, comprendido entre los 413 K y los 493 K, límite operativo impuesto por la performance del reactor utilizado. A todas las temperaturas empleadas la precipitación fue cuantitativa, conservándose la relación de cationes inicial (nominal) en los sólidos. En la Fig. 4.9 se presentan los diagramas de PXRD de los sólidos obtenidos al envejecer una solución de urea 0.5 M,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$   $3.1 \cdot 10^{-3}$  M,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$   $6.9 \cdot 10^{-3}$  M,  $\text{pH}_0=3.00$ , a tres temperaturas distintas.

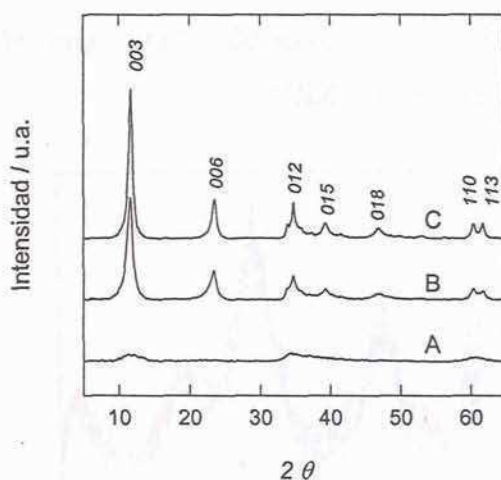


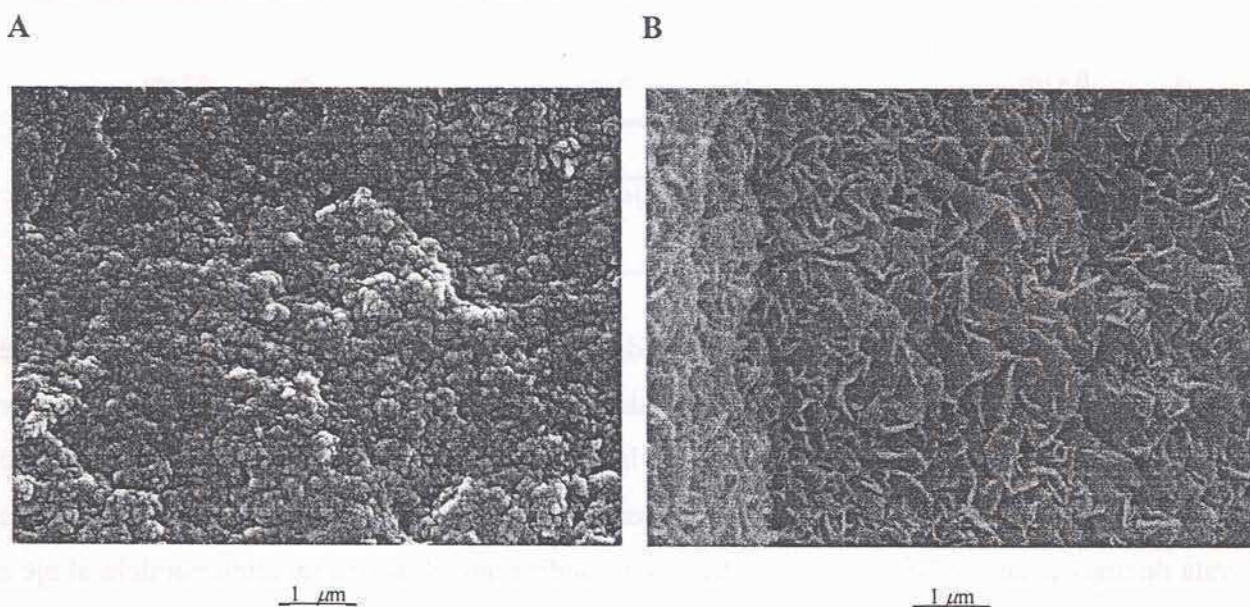
Figura 4.9 PXRD de los sólidos obtenidos al envejecer durante 60 minutos a 413 K (A), 453 K (B) y 493 K (C), una solución de urea 0.5 M,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$   $3.1 \cdot 10^{-3}$  M,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$   $6.9 \cdot 10^{-3}$  M,  $\text{pH}_0=3.00$ .

En los tres casos, los PXRD muestran un patrón propio de HDL, especialmente por la presencia del típico doblete 110-113. La presencia de  $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$  es descartada pues los valores de  $d_{003}$  no corresponden a los de dicha fase y, fundamentalmente, porque el pico 110 no



se encuentra en la posición propia de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  (ángulos menores, distancias interatómicas mayores) ni presenta el perfil asimétrico característico de las fases turbostráticas. Tampoco se observan señales propias de las fases puras de  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  ó  $\text{CrO}(\text{OH})$  anteriormente obtenidas en dichas condiciones (ver Sec. 4.3.1.2). El material sintetizado a 413 K exhibe una cristalinidad muy baja, comparado con los obtenidos a las otras temperaturas. Como era de esperar, la temperatura del envejecimiento mejora notablemente la cristalinidad de los sólidos.

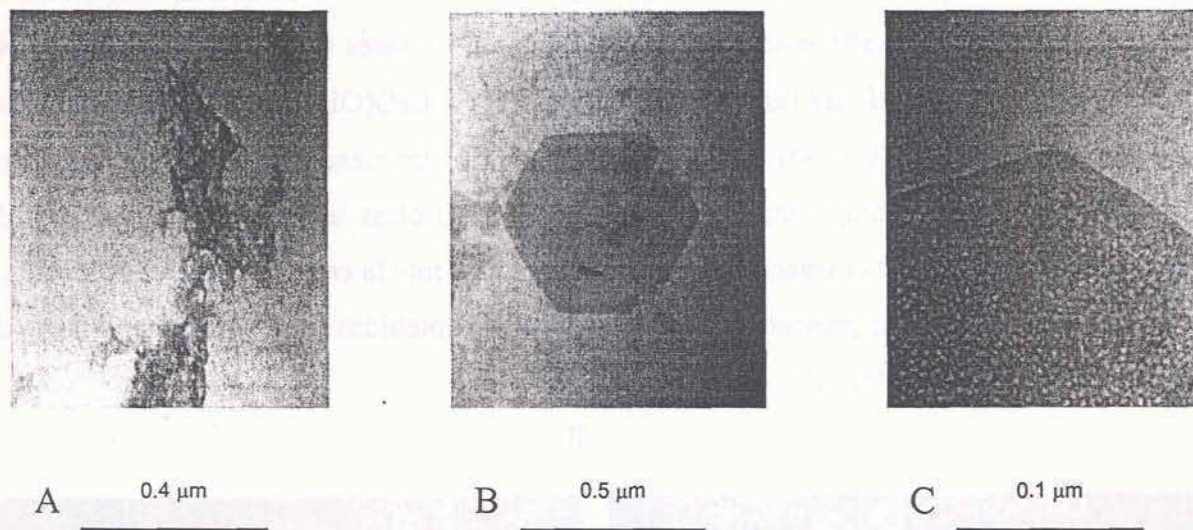
En la Fig. 4.10 se presentan las imágenes SEM obtenidas para dos temperaturas de envejecimiento (413 K y 453 K).



**Figura 4.10** Las muestras envejecidas a 413 K (A), consisten en agregados de partículas de un tamaño menor a los 50 nanómetros, fuertemente cementadas. No se aprecia una morfología definida. Al observar las partículas envejecidas a 453 K se aprecian drásticas diferencias, pues ya existen partículas secundarias del orden del micrómetro, con cierta morfología de plateletas hexagonales (B) y baja dispersión en tamaño.

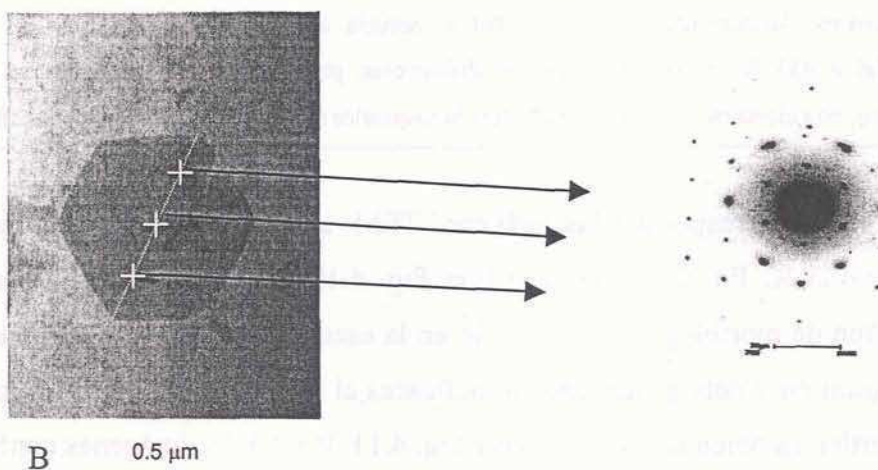
En lo que respecta a las imágenes TEM, sólo se observaron las muestras obtenidas a 413 K y 483 K. En el primer caso (ver Fig. 4.10, A) sólo se aprecia material disperso sin ningún tipo de morfología definida, aún en la escala de decenas de nanómetros. Tratamientos con ultrasonido y detergentes fueron ineficaces al intentar desagregar las muestras. En el caso de las partículas obtenidas a 483 K (ver Fig. 4.11, B y C), las imágenes confirman lo observado por SEM, y la cristalización es evidente. Un aumento de la magnificación no revela bordes o contornos de partículas menores.





**Figura 4.11** Imágenes TEM de las partículas envejecidas una hora a 413 K (A) y 493 K (B). Esta última con una ampliación del vértice de la partícula (C).

Utilizando el haz incidente en el modo de difracción de electrones (ED), es posible obtener el patrón característico de la partícula en diversos puntos de la misma. Al efectuar mediciones en tres puntos equidistantes de la una transecta que une esquinas opuestas, se obtiene el mismo patrón ED, propio de monocristal (ver Fig. 4.12). Teniendo en cuenta que se trata de una estructura HDL, el patrón hexagonal indica que el haz ha incidido paralelo al eje  $z$  del cristal, y el plano que se observa en la foto es el  $xy$ , en coincidencia con lo reportado por otros autores.<sup>101</sup>



**Figura 4.12** Análisis por difracción de electrones de una partícula de  $\text{Ni}_{0.7}\text{Cr}_{0.3}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.15} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . El patrón de difracción se repite en los tres puntos de muestreo indicados como cruces sobre la diagonal punteada en blanco.



La Tabla 4.5 presenta la información de los microanálisis de XRF realizados con la sonda EDS, en diversos puntos de cada una de las muestras. El valor reportado es el promedio de seis mediciones efectuadas distintos puntos de cada una de las tres muestras mientras que el error se estima con la desviación estándar. El objetivo de este análisis en particular fue discriminar posibles inhomogeneidades en las partículas. Paralelamente se realizaron análisis convencionales de la composición química de los sólidos (disolución y AAS), tanto en términos de la relación de cationes como en lo que respecta al contenido de carbono (medido por analizador elemental). Para cualquier HDL del tipo  $\text{Me(II)}_{1-x}\text{Me(III)}_x(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{x/2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , la relación  $\text{Me(III)}/\text{C}$  debe ser igual a 2. Sin embargo, la Tabla 4.5 indica que las muestras contienen un exceso de C (respecto a la estequiometría esperada), pero que éste disminuye conforme aumenta la temperatura de síntesis (grado de cristalinidad de los sólidos, ver Fig. 4.10). Esto sugiere la existencia de un exceso de carbonato, probablemente asociado a los bordes de las partículas, considerando que el área expuesta es mayor cuando las partículas son pequeñas. En la Tabla 4.5 se presenta los valores de la composición medida por análisis químico convencional y por microsonda EDS. Mas allá del error propio de las determinaciones de composición, parece haber una discrepancia sostenida entre los valores de AAS y los de EDS. Esto no debe alarmarnos pues en el segundo caso, a pesar de aplicarse las correcciones  $\text{ZAF}^{102}$  (de número atómico, absorción y fluorescencia), es indispensable calibrar con sustancias patrón antes de poder informar valores absolutos.

Tabla 4.5, composición de los sólidos en función de la temperatura de envejecimiento.

T/K	% Ni(II)	Cr/C	% Ni(II) <sub>EDS</sub>
413	69.2 ± 2.0	1.41 ± 0.20	66.8 ± 1.4
453	70.5 ± 2.0	1.86 ± 0.20	68.7 ± 1.2
483	70.5 ± 2.0	1.95 ± 0.20	67.8 ± 1.5

Cualquier intento por detectar un dominio enriquecido en uno de los cationes, escapó a la resolución espacial de la técnica EDS. Considerando esto, sólo podemos afirmar que de existir dominios enriquecidos en un catión en particular, éstos son inferiores a las décimas de micrón. Por otra parte, no se observa una tendencia a la disminución de las inhomogeneidades en función de la temperatura. En los datos se observa una clara tendencia al exceso de carbono en los sólidos menos cristalizados, siendo 2 el valor estequiométrico esperado. El sólido mejor cristalizado se acerca notablemente a dicho valor teórico. En la Fig. 4.13 se presenta

información de FTIR de éstos tres sólidos. En todos los casos el espectro corresponde al de un HDL intercalado con carbonato,<sup>103</sup> aunque existen ciertas diferencias.

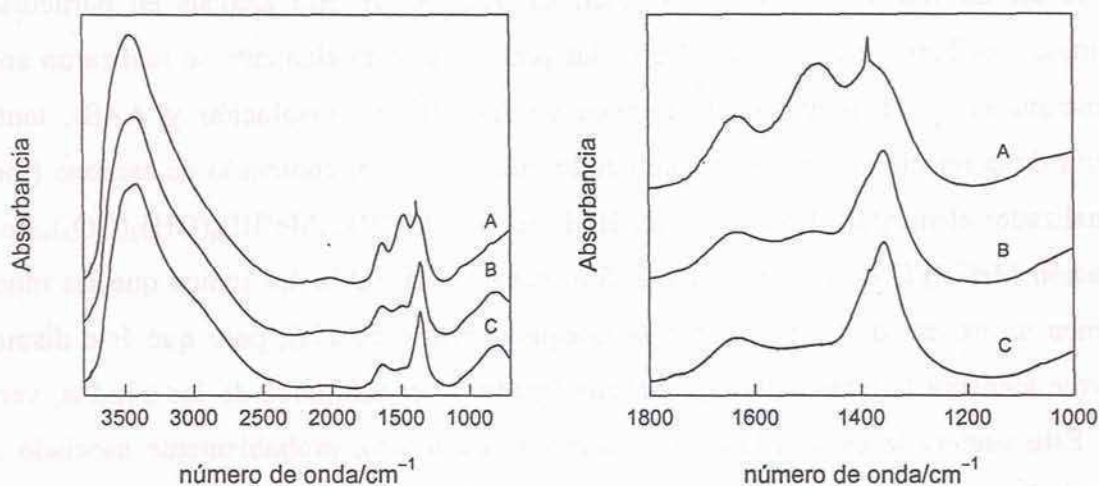


Figura 4.13 Espectro FTIR de los HDL  $X_{\text{Cr(III)}} = 0.31$  obtenidos temperaturas de envejecimiento de 413 K (A), 453 K (B), y 483 K (C).

Los espectros muestran bandas de agua interlaminar y de aniones carbonato. La banda centrada a  $3440 \text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración de stretching  $\nu_{\text{O-H}}$  de los grupos OH geminales unidos a moléculas de agua por puente de hidrógeno. La ausencia total de una banda aguda de OH geminales es consistente con el hecho de no haber detectado  $\text{Ni(OH)}_2$  segregado. Esta banda ancha muestra un hombro a  $3100\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$ , que fue atribuido a moléculas de agua unidas por puente de hidrógeno a iones  $\text{CO}_3^{2-}$ .<sup>104,105</sup> La banda a  $1635 \text{ cm}^{-1}$  corresponde al bending del agua, mientras que las de  $1500\text{-}1340$ ,  $1065$  y  $840 \text{ cm}^{-1}$  corresponden al carbonato. Otras bandas débiles se pueden apreciar a  $2400$  y  $1750 \text{ cm}^{-1}$ , que fueron asignadas por Kruissink *et al.*<sup>106</sup> a los modos de vibración  $\nu_1 + \nu_3$  y  $\nu_1 + \nu_4$  del carbonato, respectivamente. La banda ancha centrada a  $2000 \text{ cm}^{-1}$  aun no tiene una asignación clara, pese a ser observada con frecuencia. Tradicionalmente, la banda de  $1354 \text{ cm}^{-1}$  fue asignada a la vibración asimétrica  $\nu_3$  ( $E'$ ) del carbonato libre ( $D_{3h}$ ) en el espacio interlaminar del HDL;<sup>107-109</sup> el notable corrimiento al rojo de esta banda, comparada con la de la calcita, nos habla de la peculiar naturaleza de estos sólidos. Estudios basados en RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  concluyen que los aniones carbonato se encuentran en posición plana y esto les permite interactuar fuertemente con los protones de la superficie laminar, estableciendo puentes de hidrógeno.<sup>110</sup> Por último tenemos las bandas Me-O de la estructura situadas en valores inferiores a  $1000 \text{ cm}^{-1}$ . La existencia de bicarbonato



como anión intercalado es descartada, pues ha sido claramente demostrado que la configuración plana que adquiere en la intercapa un anión divalente como el carbonato, le confiere una excepcional estabilidad frente a su forma protonada.<sup>111,112</sup>

Las bandas anteriormente descritas son prácticamente invariantes para las tres muestras, pero existen ciertas diferencias que es muy oportuno discutir. Esto lo haremos a partir de una visión detallada de la zona del espectro correspondiente al carbonato, acompaña al espectro total (ver Fig. 4.13, derecha). En dicha zona, los espectros indican la presencia de carbonato en simetría  $C_s$  ó  $C_{2v}$ , con los modos de vibración  $\nu_5(B_2)$ ,  $\nu_1(A_1)$  y  $\nu_2(A_1)$  propios de la forma monocoordinada, centrados a 1503, 1384 y 1067  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. La muestra sintetizada a menor temperatura (A) también muestra una banda a 1657  $\text{cm}^{-1}$ , que puede asignarse al modo  $\nu_1(A_1)$  del carbonato bidentado.

Apoyándonos en que existe una correlación directa entre el exceso de carbonato y la presencia de una banda de IR que no corresponde al carbonato plano interlaminar, podemos sugerir que se trata de aniones carbonato en simetría  $C_s$  ó  $C_{2v}$ , coordinados a sitios de borde o defectos en la red. Las partículas primarias exponen un área de borde mucho mayor que las plateletas secundarias obtenidas a mayor temperatura (ver Figs. 4.10 y 4.11). Esto no es sorprendente si consideramos el fenómeno de complejación superficial observado y discutido en el Cap. 2 de este trabajo.

#### 4.3.3.2-Comparación del método homogéneo con la síntesis tradicional.

De lo anterior, queda claro que el método de la precipitación homogénea usando microondas, permite la cristalización del HDL en una hora, a 483 K. Surge inmediatamente la pregunta de por qué los tiempos de cristalización son reducidos en dos órdenes de magnitud respecto al procedimiento tradicional.<sup>2</sup> Son dos las condiciones experimentales innovativas las que se emplean en este trabajo. A diferencia del método tradicional, el proceso no sólo fue realizado en presencia de microondas, sino que también fue iniciado en fase homogénea. Si uno supone que las microondas solamente aceleran, por efectos “no térmicos”, los procesos de disolución-reprecipitación de los hidróxidos de Ni(II) y Cr(III) que pudieran haber precipitado de manera aislada, su efecto debería apreciarse sobre cualquier precursor, más allá de que éste haya sido obtenido por precipitación homogénea (hidrólisis de urea) o bien por coprecipitación. A fin de comparar las diferencias en forma más directa, se realizó el envejecimiento en las condiciones anteriores (60 minutos a 483 K) de un precursor amorfo coprecipitado a

temperatura ambiente en la forma tradicional.<sup>\*</sup> En la Fig. 4.14 se presenta el PXRD de HDL resultante (precursor coprecipitado a temperatura ambiente y envejecido a 483 K), y se lo compara con el sólido obtenido por el método de la urea, en idénticas condiciones de envejecimiento.

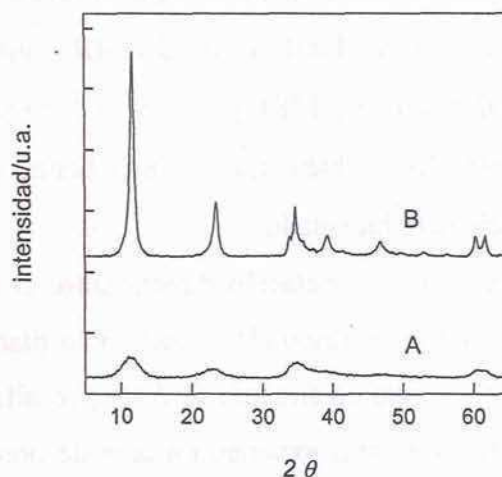


Figura 4.14 PXRD comparativos de los productos obtenidos por el método de la urea (B) y por el envejecimiento de un precursor coprecipitado en forma clásica (A). Ambos tratamientos se efectuaron en el reactor de microondas, durante una hora a 483 K.

El precursor coprecipitado a temperatura ambiente es amorfo, pero luego del envejecimiento en el reactor de microondas se distingue el patrón de HDL (Fig. 4.14, A), lo que indica que en estas condiciones, hay una contribución apreciable a la cristalización mediada por procesos de disolución-reprecipitación. De todas formas, esta cristalización dista de alcanzar la performance del método homogéneo asistido por microondas. Este resultado indica que el calentamiento mediante microondas incide en la aceleración de los procesos previos a la precipitación, es decir, en la formación de especies mixtas acuosas adecuadas para la formación de la fase HDL.

Algunos autores han asegurado que la recrystalización de precursores amorfos o poco cristalinos asistida con microondas logra disminuir en dos órdenes de magnitud el tiempo de envejecimiento, respecto al procedimiento hidrotérmico convencional.<sup>113</sup> Esto puede

<sup>\*</sup> Una solución de  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$   $3.1 \cdot 10^{-3}$  M,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$   $6.9 \cdot 10^{-3}$  M,  $\text{pH}_0=3.00$ . se gotea sobre una solución de  $\text{NaHCO}_3$  0.5 M, con permanente agitación.



justificarse considerando que la susceptibilidad al calentamiento con microondas de las fases sólidas depende de la estructura y la composición. No sería extraño que en algunos de los casos reportados en bibliografía, los sólidos experimenten sobrecalentamientos que aceleren los procesos de recristalización en su superficie, disminuyendo el tiempo de envejecimiento. En nuestro caso, es claro que el éxito de esta síntesis no puede explicarse solamente en términos de un proceso de disolución-reprecipitación incrementado por las condiciones hidrotérmicas y catalizado por las microondas. Mas bien, debe estar asociado a un mecanismo de formación de la fase HDL diferente, que opera en las condiciones impuestas por nuestro procedimiento.

#### 4.3.3.3-Efecto del tiempo de envejecimiento.

A continuación se presenta un conjunto de experimentos que brindan información sobre la incidencia de dos variables de síntesis en la cristalización del sólido; la temperatura y el tiempo de envejecimiento. Para ello se realizaron precipitaciones variando el tiempo y/o temperatura de envejecimiento pero siempre manteniendo la composición de la solución de partida constante.

En lo que respecta a la evaluación de la incidencia del tiempo de envejecimiento, se trabajó a una temperatura final de 453 K. Si bien los sistemas simples fueron estudiados a 493 K, se escogió una temperatura inferior, a fin de poder discriminar mejor los cambios a lo largo del tiempo, tales como la aparición o desaparición de fases, o bien modificaciones de una fase en particular. En todos los experimentos el grado de hidrólisis de la urea fue suficiente para alcanzar un pH final de 9.2. Los sólidos obtenidos a cada tiempo de envejecimiento fueron analizados por PXRD. En la Fig. 4.15 se muestran los PXRD de los sólidos obtenidos a distintos tiempos de síntesis.

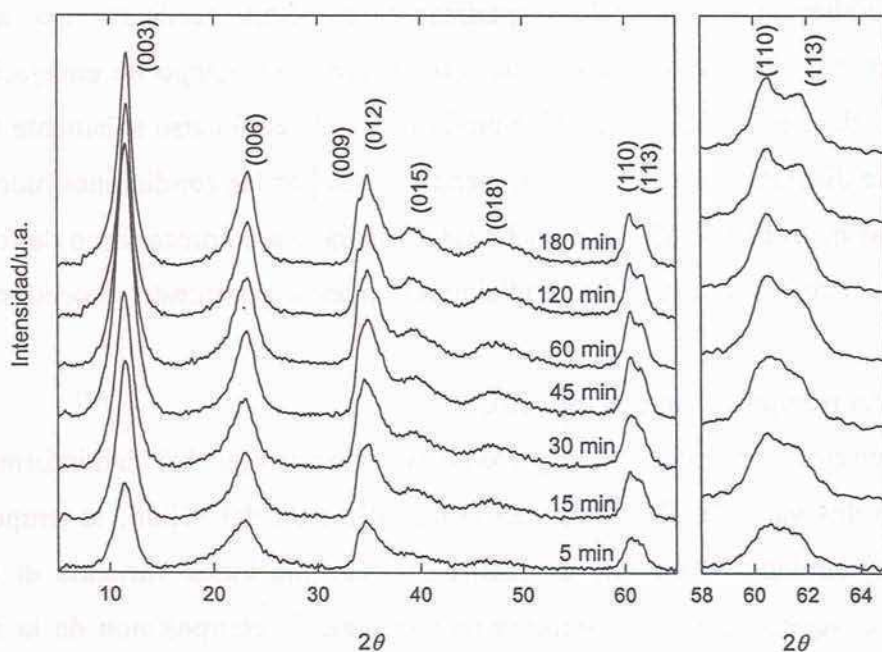


Figura 4.15 PXRD de los sólidos obtenidos al envejecer a 453 K soluciones de urea 0.5 M,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$   $6.4 \cdot 10^{-3}$  M,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$   $3.4 \cdot 10^{-3}$  M y  $\text{pH}_0=3.00$ .

La Fig. 4.15 muestra que a los 5 minutos de envejecimiento ya se forma una fase sólida de estructura típica de HDL. Los patrones de PXRD también muestran que durante este período de 3 horas, ocurre un notable proceso de cristalización, expresado tanto en el aumento de la intensidad de los picos como por la resolución del espectro; notar especialmente la diferenciación de los picos vecinos *110* y *113*, en la zona de ángulos grandes.

Con experimentos adicionales a un tiempo de envejecimiento determinado de 45 minutos, pero aumentando la temperatura, se obtienen resultados idénticos, tanto por FTIR como por PXRD. Si bien las temperaturas finales alcanzadas son distintas, la comparación de las experimentos tiene mucho sentido pues en la etapa inicial de la rampa de calentamiento, donde acontece la precipitación masiva, la historia térmica es idéntica. En líneas generales, el proceso de cristalización observado en función del tiempo se repite al aumentar la temperatura de envejecimiento. La tendencia en crecimiento cristalino, es similar. La Fig. 4.16 muestra cómo se modifica el tamaño de cristal en las dos direcciones principales, en función del tiempo y la temperatura de envejecimiento.



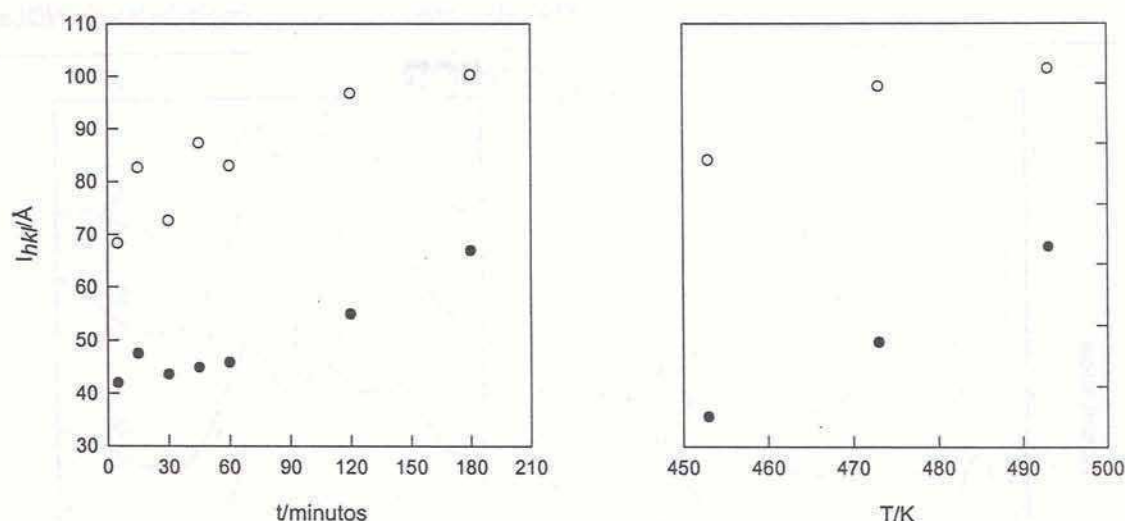


Figura 4.16 Evolución del tamaño cristalino en las direcciones 003 (○) y 110 (●). Izquierda: temperatura de envejecimiento de 453 K. Derecha: tiempo de envejecimiento de 45 minutos.

Las variaciones del tamaño de cristal son similares a las reportados por Ookubo *et al.* para el HDL  $Mg_{1-x}Al_x(OH)_2Cl_x \cdot nH_2O$ , tanto en los valores absolutos como los perfiles.<sup>114</sup>

A la luz de lo observado, envejeciendo los HDLs durante tiempos crecientes o bien a temperaturas más altas, podemos mejorar la cristalización, con cualquiera de éstas variables experimentales. Un envejecimiento de 3 horas a 453 K puede reducirse a 45 minutos si se trabaja a 493 K. De todas formas, ahora vemos que con nuestro procedimiento, obtenemos HDL exclusivamente, desde las más tempranas instancias de la precipitación.

En la Fig. 4.17 se presentan los espectros FTIR de todos los sólidos obtenidos a 453 K. En todos los casos corresponden a HDL de carbonato.

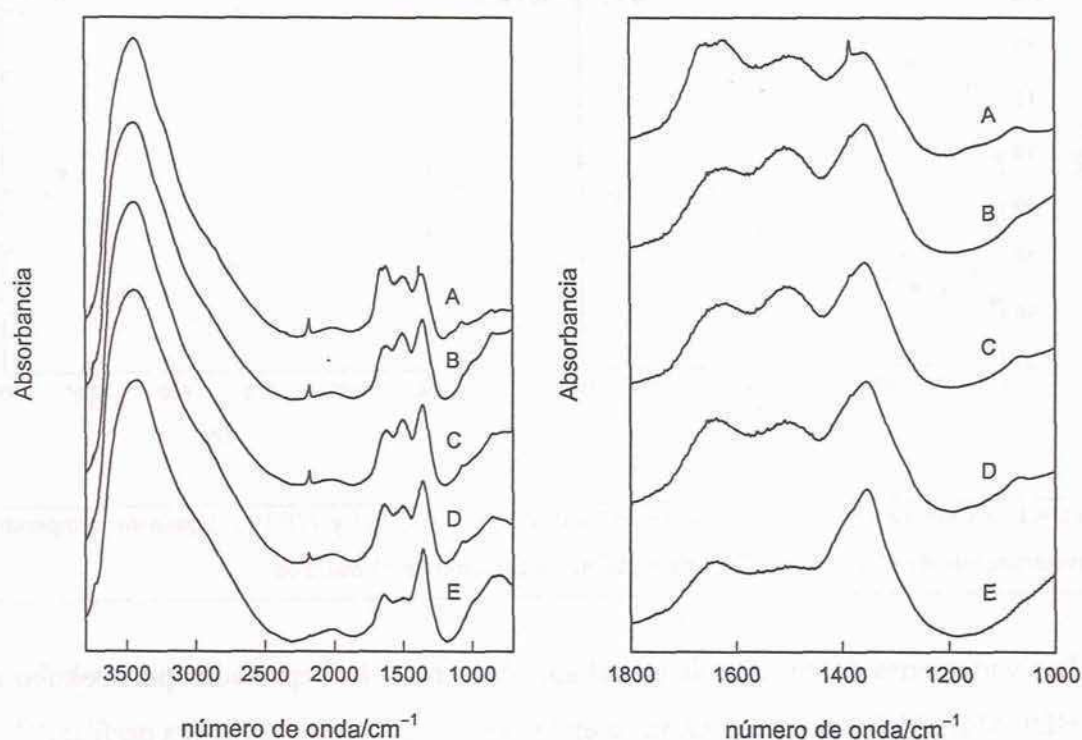


Figura 4.17 FTIR de los sólidos obtenidos al envejecer a 453 K soluciones de urea 0.5 M,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$   $6.4 \cdot 10^{-3}$  M,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$   $3.4 \cdot 10^{-3}$  M y  $\text{pH}_0=3.00$ , durante 5 (A), 15 (B), 30 (C), 60 (D), 180 (E) minutos.

La evolución de la señal del carbonato coordinado es similar a la observada anteriormente, es decir, cuando se envejecieron los sólidos a distintas temperaturas. Con el mismo criterio expuesto anteriormente, podemos ver que conforme crecen los cristales (decrece el área de borde), disminuye la señal de carbonato coordinado.

Por otra parte estos espectros muestran una banda de bajísima intensidad centrada a  $2170 \text{ cm}^{-1}$ , que pierde intensidad y desaparece por completo, a lo largo del envejecimiento. Dicha banda corresponde al estiramiento de la unión C-N del anión  $\text{OCN}^-$  coordinado a defectos en la estructura de  $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$  sintetizado en estas condiciones.<sup>54,115</sup> Su decaimiento con el envejecimiento puede entenderse en términos de la hidrólisis irreversible de este intermediario inestable que es el  $\text{OCN}^-$ , en condiciones hidrotérmicas (ver Fig. 4.1).

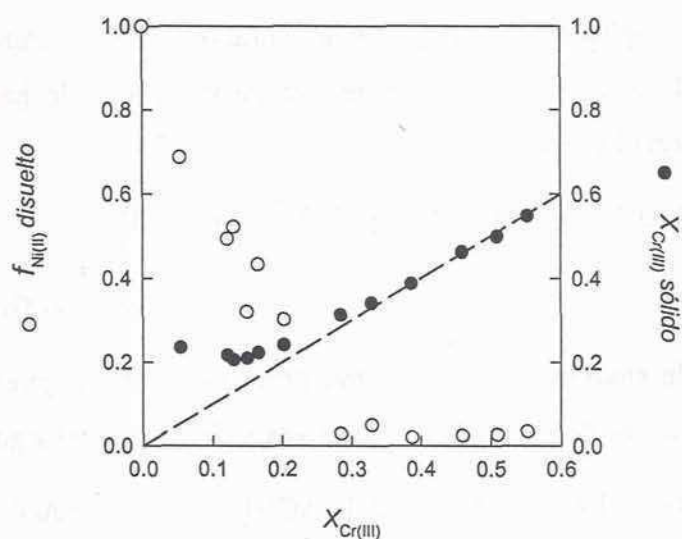
#### 4.3.3.4-Experimentos a composición inicial variable.

Una vez elegidas las condiciones óptimas de envejecimiento, corresponde extendernos hacia la observación de las fases obtenidas a distintas composiciones iniciales. A continuación se presenta la información concerniente a los sistemas de composición variable. Nuevamente,



en todos los casos, la única fase cristalina obtenida es HDL. Si bien, en algunos casos, las relaciones Ni(II)-Cr(III) de las soluciones de partida exceden los límites de composición propuestos en la bibliografía para obtener fases puras HDL,<sup>103</sup> no se detectaron en los PXRD fases segregadas simples de ninguno de los cationes. De todas formas, la posible presencia de CrO(OH), no puede descartarse, ya que la señal que se obtiene para el sistema simple (ver Fig. 4.8) en estas mismas condiciones es sumamente débil.

La Fig. 4.18 presenta la composición de los sólidos en función de la composición inicial de la solución de partida (ambas expresadas como fracción molar de Cr(III)). La línea de pendiente unitaria corresponde a la precipitación cuantitativa de ambos cationes. Simultáneamente se presenta la fracción de Ni(II) que permanece en solución.



**Figura 4.18** Relación entre la composición inicial de la solución,  $X_{Cr(III)}$ , y la composición final de los sólidos,  $x$ , obtenidos al envejecer las soluciones de diversas composiciones 1 hora a 493 K (●). También se presenta la fracción de Ni(II) remanente en solución,  $f_{Ni(II)}$  (○).

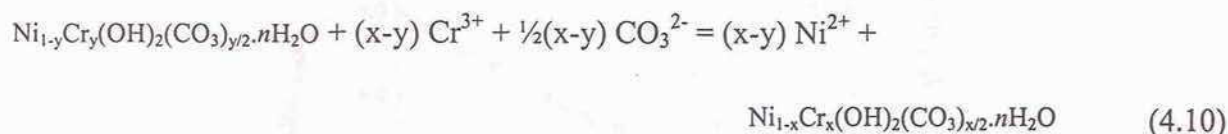
La Fig. 4.18 sugiere que existe un límite próximo al 80% para la incorporación de Ni(II) en la fase HDL, tal como se observó para el sistema  $Ni_{1-x}Al_x(OH)_2(CO_3)_{x/2} \cdot nH_2O$ .<sup>116</sup> Una vez superado éste, el exceso de Ni(II) es redissuelto. Recordemos que en estas condiciones experimentales, el  $Ni(OH)_2$  inicialmente formado en el sistema simple es redissuelto completamente.

Pese a la inmensa cantidad de fases HDL sintetizadas hasta el presente, es llamativa la ausencia sistemática de información concerniente a la estabilidad (solubilidad) de dichas fases.

Desde un punto de vista teórico, las fases HDL no son tan sencillas de describir como los sistemas binarios de un solo anión, como por ejemplo los carbonatos mixtos de Mg(II) y Ca(II), donde se puede hacer un tratamiento de mezcla ideal.<sup>117</sup> En cuanto a la estabilidad de las fases HDL, muy recientemente se ha propuesto un modelo denominado "Mezcla Mecánica"<sup>118</sup> que define la energía libre de formación del HDL como la suma de la energía libre de formación de fases puras (hidróxidos y carbonatos metálicos), según lo indica la siguiente ecuación general, expresada con el HDL Ni(II)-Cr(III):

$$\Delta G^{\circ}_f [\text{Ni}_{1-x}\text{Cr}_x(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{x/2} \cdot n\text{H}_2\text{O}] = 1-3X/2 \Delta G^{\circ}_f [\text{Ni}(\text{OH})_2] + X/2 \Delta G^{\circ}_f [\text{NiCO}_3] \\ + X \Delta G^{\circ}_f [\text{Cr}(\text{OH})_3] + n \Delta G^{\circ}_f [\text{H}_2\text{O}] \quad (4.9)$$

A continuación aplicaremos este modelo a nuestro sistema. Puntualmente queremos conocer la estabilidad del HDL en función de la composición; esto lo haremos a partir de la dependencia de la energía libre de esta reacción:



Tenemos que la energía libre para la transformación 4.10 se puede expresar como la diferencia de energías libres de formación de reactivos y productos del siguiente modo:

$$\Delta G^{\circ}_{\text{HDL}_y \text{ HDL}_x} = \Delta G^{\circ}_f [\text{HDL}_x] + (x-y) \Delta G^{\circ}_f [\text{Ni}^{2+}] - \Delta G^{\circ}_f [\text{HDL}_y] - (x-y) \Delta G^{\circ}_f [\text{Cr}^{3+}] \\ - (x-y) \Delta G^{\circ}_f [\text{CO}_3^{2-}] \quad (4.11)$$

Si reemplazamos 4.10 en 4.11, llegamos a esta ecuación general que describe la variación de energía libre al cambiar la estequiometría del HDL en función de la diferencia de composición de ambas fases:

$$\Delta G^{\circ}_{\text{HDL}_y \text{ HDL}_x} = (x-y) \left[ \frac{1}{2} \Delta G^{\circ}_f [\text{NiCO}_3] + \Delta G^{\circ}_f [\text{Cr}(\text{OH})_3] + \Delta G^{\circ}_f [\text{Ni}^{2+}] \right. \\ \left. - \frac{3}{2} \Delta G^{\circ}_f [\text{Ni}(\text{OH})_2] - \Delta G^{\circ}_f [\text{Cr}^{3+}] - \frac{1}{2} \Delta G^{\circ}_f [\text{CO}_3^{2-}] \right] \quad (4.12)$$

Luego de reemplazar los valores tabulados para la energía libre de formación de las fases sólidas y de los iones en cuestión,<sup>119</sup> llegamos a la siguiente ecuación:

$$\Delta G^{\circ}_{\text{HDL}_y \text{ HDL}_x} = (x-y) [-56, 4 \text{ kJ/mol}] \quad (4.13)$$



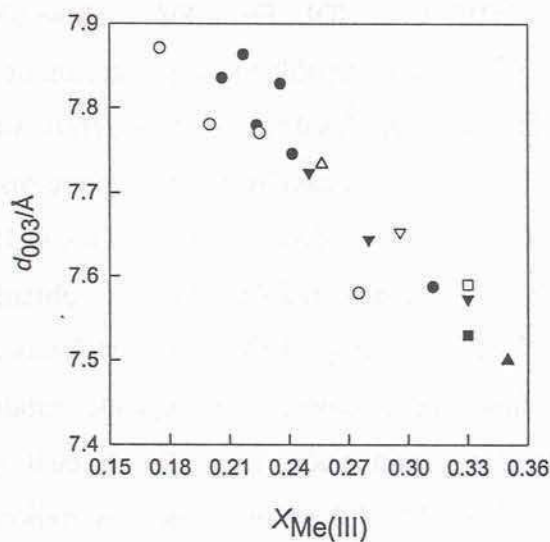
que nos indica que la estabilidad del HDL es máxima cuanto mayor sea el grado de sustitución final,  $x$ . De todas formas, el grado de sustitución máximo está limitado por el intervalo de solubilidad del Cr(III) en el HDL. En la Fig. 4.18 se observa que al aumentar  $x$ , menor es la fracción de Ni(II) removida, respaldando la predicción de la Ec. 4.13.

En cuanto a los aspectos estructurales de la familia de HDL sintetizados en este trabajo, corresponde hacer un análisis de la modificación de los parámetros de red en función de la composición. Debido a la falta de información estructural de los HDL Ni(II)-Cr(III)(CO<sub>3</sub>) con distintas estequiometrías, los parámetros de red de los sólidos obtenidos se comparan con los de diversos HDL Ni<sub>1-x</sub>Me<sup>III</sup><sub>x</sub>(OH)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>x/2</sub>· $n$ H<sub>2</sub>O bien cristalizados, tanto sintéticos como minerales. Esto es válido pues la distancia 003 depende fundamentalmente del anión intercalado, como se muestra a continuación, mas allá de cuál sea catión trivalente que sustituya a la estructura. En la Tabla 4.6 se presentan los radios de los cationes que se analizan.<sup>120</sup>

Tabla 4.6, radios iónicos.

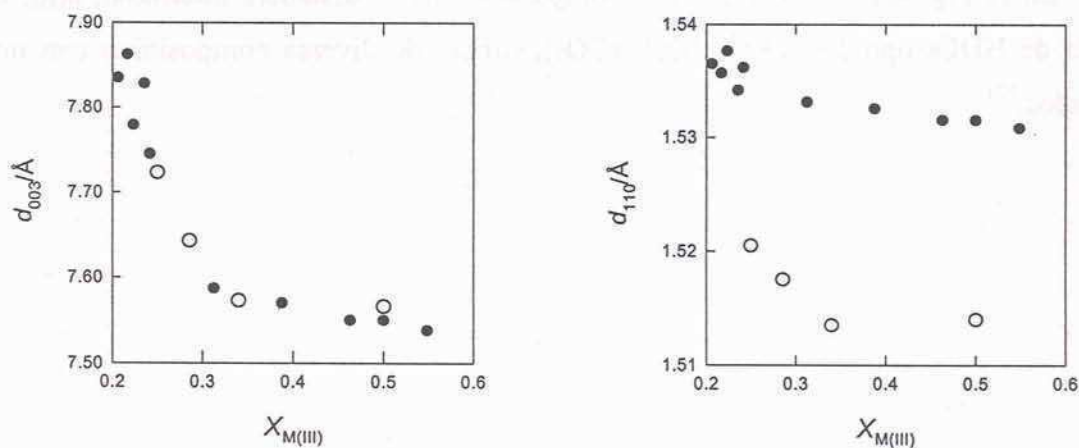
Catión	radio iónico/Å
Cr(III)	0.63
Al(III)	0.51
Fe(III)	0.64
Ni(II)	0.69

En la Fig. 4.19 se presenta una comparación de la distancia interbasal,  $d_{003}$ , de una familia de HDLs tipo Ni<sub>1-x</sub>Me<sup>(III)</sup><sub>x</sub>(OH)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>x/2</sub>· $n$ H<sub>2</sub>O de diversa composición con nuestros resultados.<sup>121</sup>



**Figura 4.19** Comparación del parámetro de red,  $d_{003}$ , entre HDLs  $\text{Ni}_{1-x}\text{Me}^{(\text{III})}_x(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{x/2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  de diversa composición, Al(III) ( $\nabla$ , ref. 19); ( $\circ$ , ref. 116); ( $\blacksquare$ , ref. 122), Cr(III); ( $\blacktriangle$ , ref. 1); ( $\triangle$ , ref. 16), Fe(III) ( $\nabla$ , ref. 123); ( $\square$ , ref. 124) y los obtenidos en este trabajo ( $\bullet$ ).

Es bien sabido que en una familia de HDL donde sólo varía la relación entre el catión divalente y el trivalente, tanto los valores de  $d_{110}$  como los de  $d_{003}$  tienen una dependencia lineal con la composición,<sup>125</sup> siempre y cuando el anión no cambie de configuración al variar la estequiometría, como sucede con el nitrato.<sup>126</sup>



**Figura 4.20** Relación entre la composición final de los sólidos obtenidos y los parámetros estructurales  $d_{003}$  y  $d_{110}$  del  $\text{Ni}_{1-x}\text{Cr}_x(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{x/2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\bullet$ ) y del  $\text{Ni}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{x/2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\circ$ ) de la ref. 16.



En la Fig. 4.20 se presentan los valores de  $d_{003}$  y  $d_{110}$  correspondientes a los HDL  $\text{Ni}_{1-x}\text{Cr}_x(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{x/2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  sintetizados en este trabajo (a 493 K y 60 minutos) y se los compara con valores del HDL  $\text{Ni}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{x/2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  reportados en bibliografía.<sup>19</sup>

En lo que respecta al valor de la distancia  $110$ , vemos que en nuestros HDLs, la variación con la composición es pequeña comparado con el sistema Ni(II)-Al(III). Esto no es sorprendente, pues este parámetro es estrictamente dependiente de la diferencia de radio de los cationes constituyentes. Dicha diferencia es marcadamente mayor en el par Ni(II)-Al(III) que en el par Ni(II)-Cr(III). (ver Tabla 4.6). Dejando de lado lo anterior, es interesante ver que tanto en  $d_{003}$  como en  $d_{110}$ , se aprecia una leve disminución, aunque sostenida, para valores de  $X_{\text{Cr(III)}}$  mayores a 0.36. En ese mismo intervalo, los parámetros del sistema Ni(II)-Al(III) permanecen invariantes. En principio, estos valores deberían permanecer constantes para valores de sustitución mayores al 36 %, ya que la fase HDL se encuentra saturada en el trivalente y ya no puede modificar su estructura. Sin embargo, Gutmann *et al.*<sup>73</sup> hallaron diferencias estructurales significativas que indican una disminución de los parámetros de red en el HDL  $\text{Zn}_{1-x}(\text{Cr}_2)_{x/2}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{x/2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , debido a que el Cr(III) se encontraba dimerizado en el seno de la lámina brucítica. En nuestro caso, se puede interpretar la variación de  $d_{003}$  y  $d_{110}$  observada para valores de sustitución mayores al 36 %, como el resultado de la incorporación de un mayor porcentaje de dímeros, y eventualmente trímeros, de Cr(III) en el seno de la estructura, aún respetando la misma estequiometría de HDL. Esto es razonable, pues al tener mayor proporción de Cr(III) en la solución inicial, mayor es la posibilidad de formar e incorporar oligómeros de Cr(III) al seno del HDL durante la precipitación y el envejecimiento.

#### 4.3.3.5-La urea como variable de síntesis.

Así como exploramos el comportamiento de sistemas con una relación de cationes variable, ahora analizaremos la incidencia de la concentración total de urea así como del cociente metal/urea, en la pureza de los HDLs. En líneas generales, tenemos que con las relaciones metal/urea empleadas en éstos experimentos, el pH final es suficiente para precipitar el Ni(II) y el Cr(III) en forma cuantitativa. Se estudiaron dos casos en lo que respecta a la relación Ni(II)-Cr(III). Una composición típica de HDL, con  $X_{\text{Cr(III)}} = 0.33$ , y otra levemente excedida en Ni(II), con  $X_{\text{Cr(III)}} = 0.15$ . En la siguiente tabla se resume la información correspondiente a estos experimentos. En todas los casos el envejecimiento fue de 60 minutos a 493 K.



Tabla 4.7, fases obtenidas, composición de los sólidos y de la solución.

[Urea] <sub>0</sub>	[Me] <sub>0</sub>	[Urea] <sub>0</sub> /[Me] <sub>0</sub>	$X_{Cr(III)}$ inicial	Fases	$X_{Cr(III)}$	$f_{Ni(II)}$
0.50	0.010	50	0.33	LDH	0.34	0.04
0.50	0.025	20	0.33	LDH	0.34	0.03
0.50	0.050	10	0.33	LDH	0.34	0.03
0.50	0.075	7	0.33	LDH	0.34	0.04
0.50	0.100	5	0.33	LDH	0.34	0.05
0.250	0.010	25	0.33	LDH	0.34	0.04
0.100	0.010	10	0.33	LDH + $\beta$ -Ni(OH) <sub>2</sub>	0.34	0.06
0.075	0.010	7.5	0.33	LDH + $\beta$ -Ni(OH) <sub>2</sub>	0.34	0.05
0.050	0.010	5	0.33	LDH + $\beta$ -Ni(OH) <sub>2</sub>	0.34	0.05
0.50	0.010	50	0.15	LDH	0.25	0.48
0.50	0.025	20	0.15	LDH	0.24	0.45
0.50	0.050	10	0.15	LDH	0.23	0.40
0.50	0.075	7	0.15	LDH	0.21	0.35
0.50	0.100	5	0.15	LDH	0.21	0.32
0.233	0.010	23	0.15	LDH	0.25	0.48
0.100	0.010	10	0.15	LDH + $\beta$ -Ni(OH) <sub>2</sub>	0.19	0.23
0.075	0.010	7.5	0.15	LDH + $\beta$ -Ni(OH) <sub>2</sub>	0.17	0.13
0.050	0.010	5	0.15	LDH + $\beta$ -Ni(OH) <sub>2</sub>	0.15	0.04

En todos los casos, el pH final fue superior a 9.00. Considerando los resultados anteriores (Sec. 4.3.1) y las constantes reportadas en la Tabla 4.3, el Ni(II) solamente puede encontrarse precipitado como HDL y/o  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> o bien solubilizado en la forma de complejos amoniacaes.

Tanto para la serie de  $X_{Cr(III)} = 0.33$  como la de  $X_{Cr(III)} = 0.15$  se observa que a concentraciones iniciales de urea iguales o menores que 0.1 M, se produce una segregación de fases y parte del Ni(II) precipita como  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>. Esto no es llamativo para la serie de  $X_{Cr(III)} = 0.15$ , pues en principio, esta composición excede los límites de solubilidad del Ni(II) en la fase LDH, conllevando la segregación de Ni(OH)<sub>2</sub>. A mayores concentraciones de urea, la redisolución de este exceso de Ni(II) se produce tal como se observó anteriormente. Lo más interesante es que en el sistema  $X_{Cr(III)} = 0.33$ , donde no hay un exceso de Ni(II) respecto a la estequiometría de HDL, también existe segregación de Ni(II), cuando la urea inicial es igual o



menor a 0.1 M. Esto indica que al descender la concentración de urea, mas allá de la relación metal/urea, la velocidad de alcalinización disminuye lo suficiente como para que los eventos de precipitación del Ni(II) y el Cr(III) ocurran por separado, disminuyendo la probabilidad de formar la fase HDL en primera instancia. Teniendo en cuenta la evolución del sistema simple Ni(III), la formación de la fase debe aquí también ser el resultado de la transformación y difícilmente puede atribuirse a la segregación de Ni(II) según el proceso exergónico



ya que en nuestras condiciones la lixiviación de Ni(II) a partir de del HDL debería dar lugar a la formación de complejos amoniacales que previenen la precipitación del  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>.

Resumiendo, podemos ver que el contenido de urea es una variable experimental que debe ser tomada en cuenta. El sistema  $X_{\text{Cr(III)}} = 0.33$  muestra que si la concentración inicial de urea es baja, la velocidad de alcalinización no es suficientemente alta como para asegurar la coprecipitación de Ni(II) y Cr(III). Este hecho también respalda la elección de rampas de calentamiento que maximicen la velocidad de descomposición de urea, mas allá de su concentración inicial.

#### 4.3.4-Mecanismo de precipitación.

El éxito del procedimiento desarrollado en este trabajo, en comparación con las vías tradicionales, puede ser explicado en términos de la condensación y precipitación de especies mixtas desde las más tempranas instancias del proceso nucleación y crecimiento. A continuación se presenta un esquema que explica la formación directa del HDL a partir de los cationes hidroxilados.

La secuencia de etapas que se propone a continuación está basada en el siguiente criterio: obtener con las reacciones más favorecidas cinéticamente, especies mixtas que permitan construir la estructura del sólido sin romper los enlaces previamente formados.<sup>127</sup> En otras palabras, construir la fase sólida con las especies acuosas que más rápidamente nos lleven a la estructura mixta con el mínimo cambio químico (ruptura de enlaces).<sup>128</sup>

Ahora bien, si consideramos que los hexacuociones de ambos metales solamente se desprotonan, sin establecer puentes *ol* entre ellos, ni precipitar como fases segregadas, obtenemos el siguiente diagrama de especies solubles:

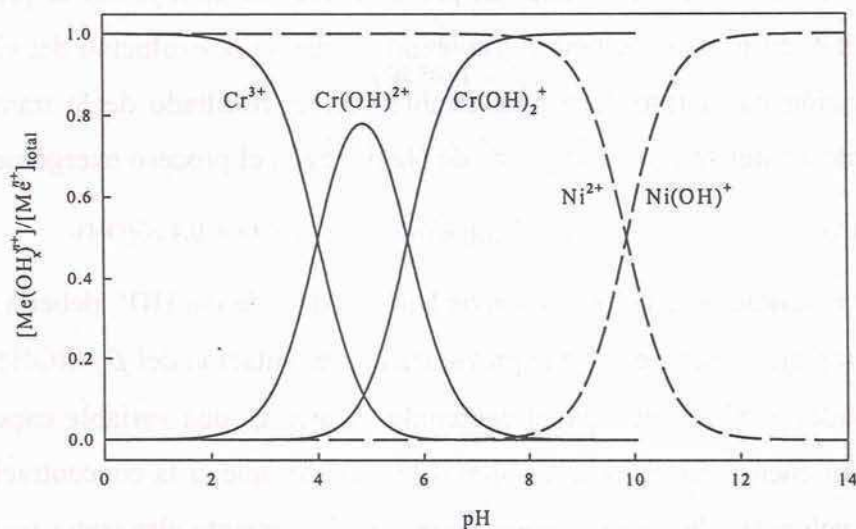
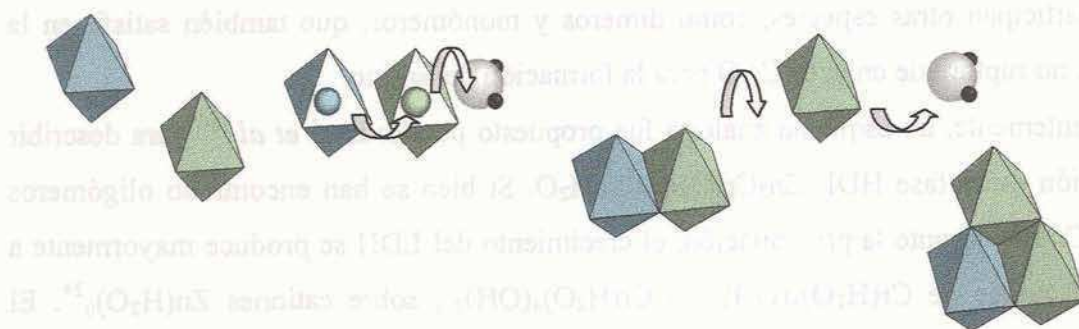


Figura 4.21 Diagrama de especies monoméricas de  $Cr(H_2O)_{6-x}OH_x^{(3-x)+}$ , en líneas llenas y  $Ni(H_2O)_{6-y}OH_y^{(2-y)+}$ , en líneas entrecortadas, en función del pH a 298 K.

En dicho diagrama se ve que el Cr(III) se desprotona en un intervalo de pH en el cual el Ni(II) mantiene inalteradas sus seis aguas de coordinación. Suponiendo que el HDL (fase más estable) precipita a un pH cercano al de precipitación de la fase pura más insoluble, es decir el hidróxido de Cr(III), estamos en la zona donde conviven predominantemente  $[Cr(H_2O)_5OH]^{2+}$  y el  $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ . Es lógico suponer que los cationes hidroxilados, es decir los Cr(III), ataquen nucleofílicamente a los Ni(II), más abundantes, y éstos, a su vez, puedan eliminar con mayor facilidad una de sus aguas de coordinación, para consolidar el enlace. De este modo puede establecerse un puente *ol* entre los dos cationes sin la necesidad que el Cr(III) que elimine ninguna de sus aguas de coordinación. Si bien la constante característica de intercambio de agua del Cr(III) aumenta al estar desprotonadas algunas de sus aguas de coordinación,<sup>80</sup> este cambio no llega a ser mayor que dos órdenes de magnitud, por lo que la eliminación de aguas de coordinación del Ni(II) sigue siendo francamente favorable, en por lo menos 9 órdenes de magnitud. Se sabe que aniones como el sulfato o el fosfato labilizan las aguas de hidratación del Cr(III),<sup>129</sup> pero si el carbonato presente en el medio ejerce un efecto similar, también afecta la cinética en uno o dos órdenes de magnitud.

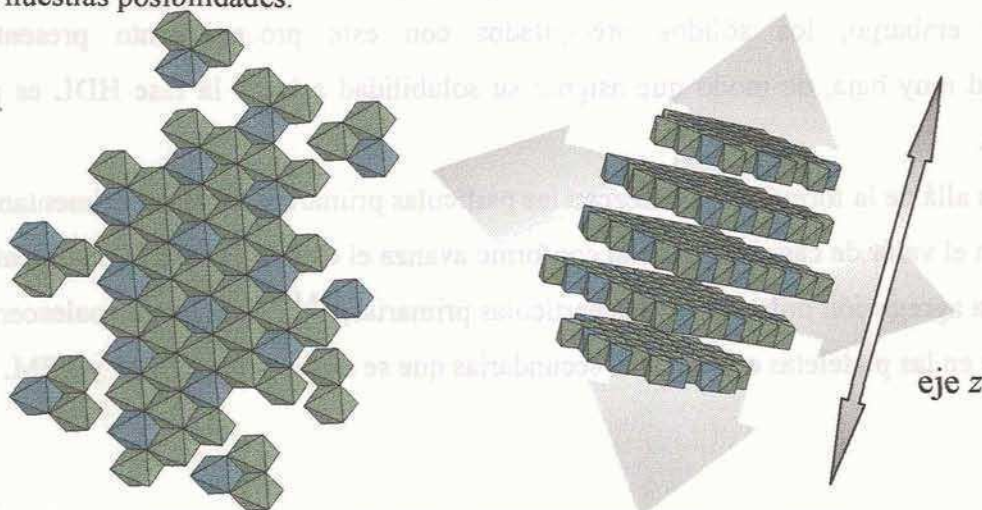
Ahora, el dímero mixto formado, sólo debe establecer un puente *ol* con otro Ni(II) y queda definida una especie trimérica con una estequiometría Ni(II):Cr(III) 2:1, propia de HDL.





**Figura 4.22** Un monómero de Cr(III) (azul) ataca a un Ni(II) (verde) y éste expulsa un agua de coordinación, estableciendo la primera olación. Posteriormente el dímero formado condensa con otro Ni(II) y forma el trímero  $[\text{Ni}_2\text{Cr}(\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_m]^{(7-n)+}$ .

Los trímeros,  $[\text{Ni}_2\text{Cr}(\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_m]^{(7-n)+}$ , condensan ordenadamente para construir el plano brucítico. De este modo puede crecer la lámina brucítica sin la necesidad de que el Cr(III) expulse una de sus aguas coordinadas. Como resultado, todos los Cr(III) incluidos en la lámina de HDL, tiene a seis centros de Ni(II) como primeros vecinos catiónicos. La naturaleza precisa de las especies que se proponen es desconocida, recordemos que tan sólo considerando permutación de uno o más centros metálicos de las especies documentadas (ver Tablas 4.3 y 4.4), surge una enorme combinatoria de especies mixtas posibles. La caracterización precisa de dichas especies requeriría un detallado y minucioso estudio separativo y espectroscópico que escapa a nuestras posibilidades.



**Figura 4.23** Condensación ordenada de trímeros mixtos que da origen a un núcleo de cristalización de HDL. Especies homonucleares de Ni(II) y eventualmente Cr(III) también pueden incorporarse. Una vez constituido el núcleo insoluble, éste crece en el plano  $xy$ , y se agrega con otros núcleos, desarrollando la nanopartícula a lo largo del eje  $z$ .

En la Fig. 4.23 se esquematiza el nacimiento de un núcleo de cristalización de HDL. Notar que participan otras especies, como dímeros y monómeros, que también satisfacen la condición de no ruptura de enlaces Cr-O para la formación del sólido.

Recientemente, un esquema análogo fue propuesto por Roussel *et al.*<sup>130</sup> para describir la precipitación de la fase HDL  $\text{Zn}_2\text{Cr}(\text{OH})_6\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Si bien se han encontrado oligómeros solubles de Cr(III) durante la precipitación, el crecimiento del LDH se produce mayormente a expensas del ataque de  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$  y  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$ , sobre cationes  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ . El esquema que proponemos es similar, pero tiene en cuenta las diferencias inherentes al catión divalente. La expulsión de aguas del Ni(II), pese a ser mucho más veloz que en el Cr(III), no es tan rápida como el Zn(II), y se requiere de condiciones más enérgicas para formar las especies mixtas.

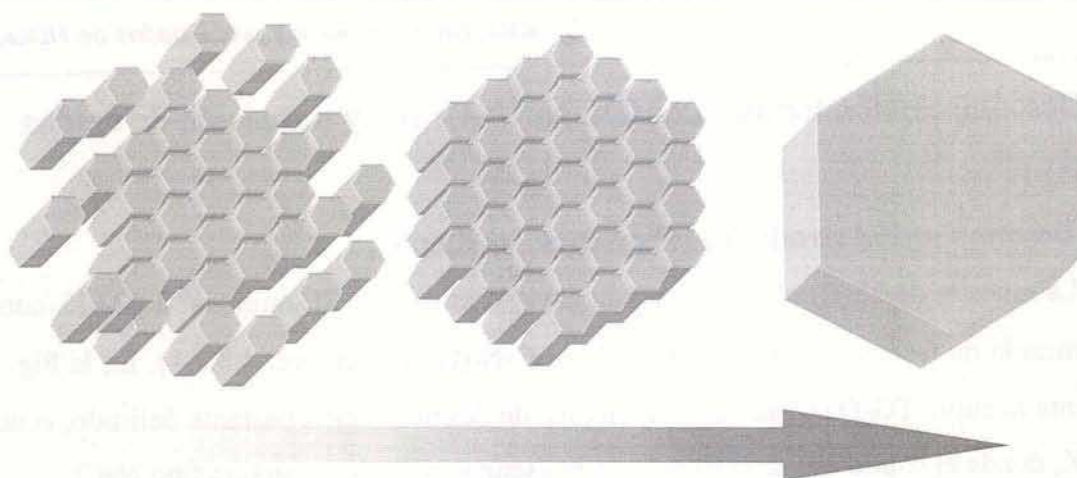
Respecto al pH en que se desarrolla la precipitación, Bocclair *et al.*<sup>131,132</sup> lo estudiaron mediante la formación de HDL a través de titulaciones potenciométricas. En el caso de titular soluciones conteniendo mezclas de cloruros de Cr(III) con cloruros de Co(II), Ni(II) ó Zn(II), se observa un único plateau que interpretado como un indicio de la coprecipitación de ambos cationes en forma de una única fase mixta.<sup>133</sup> En dichos casos, se plantea la precipitación por el cumplimiento de un único equilibrio de solubilidad propio de la fase mixta HDL, representado en la siguiente constante de equilibrio.

$$K_{ps\text{HDL}} = [\text{Cr}^{3+}] [\text{Me}^{2+}]^2 [\text{OH}]^6 [\text{Cl}] \quad (4.15)$$

Sin embargo, los sólidos precipitados con este procedimiento presentan una cristalinidad muy baja, de modo que asignar su solubilidad a la de la fase HDL es mas que aventurado.

Mas allá de la forma en que crezcan las partículas primarias, éstas experimentan un descenso en el valor de carga superficial conforme avanza el envejecimiento. Finalmente se desarrolla la agregación ordenada de las partículas primarias,<sup>134,135</sup> para luego coalescer y constituirse en las plateletas o partículas secundarias que se observan por SEM y TEM.





**Figura 4.24** Las nanopartículas primarias de HDL, se agregan en forma ordenada para constituir un coacervato hexagonal plano. La coalescencia definitiva del coacervato conduce a las plateletas o partículas secundarias de HDL

En la síntesis desarrollada en este trabajo, la hidroxilación de los cationes se produce en un momento de temperaturas altas y continuamente crecientes. Recordemos pues, que conforme aumentemos la velocidad de hidrólisis, mayor será la probabilidad de condensar polímeros mixtos y coprecipitar los cationes. Esta velocidad de alcalinización depende tanto de la temperatura como de la concentración inicial de urea.

Luego, tenemos que el proceso de nucleación es explosivo, generando un alto número de partículas muy pequeñas. La precipitación de la fase mixta HDL desde las más tempranas instancias puede entenderse en base a la condensación en fase homogénea de especies polinucleares mixtas, ya que ambos cationes están en condiciones de polimerizar en el mismo intervalo de pH.

Como en todo procedimiento de síntesis, existen ciertas limitaciones que merecen ser discutidas. Mas allá del éxito alcanzado en la preparación del sólido de interés, algunos aspectos propios del procedimiento desarrollado en este trabajo deben tenerse en cuenta para la futura aplicación de esta síntesis en otros sistemas. Por una parte, este método limita la síntesis de HDLs a la forma intercalada con carbonato, exclusivamente. Por otra parte, aquellos cationes que den origen a fases puras de carbonato muy insolubles, probablemente conduzcan a la segregación de fases. En cuanto al contenido inicial de urea, si bien altas concentraciones favorecen la coprecipitación, el posterior envejecimiento puede conducir a la disolución parcial o total del sólidos, en la forma de complejos amoniacales.

### 4.3.5-Descomposición térmica de HDL Ni(II)-Cr(III) y formación de óxidos mixtos

#### 4.3.5.1-Descomposición térmica de los precursores simples.

La muestra de Ni(II) obtenida con un envejecimiento de 30 minutos<sup>§</sup> a 493 K, consiste en una mezcla de fases cristalinas  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> y  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> (ver Sec. 4.3.1.1). En la Fig. 4.25 se presenta la curva TG-DTG; se observa un pico de deshidratación bastante definido, centrado en 546 K, donde el sólido es transformado en bunsenita, NiO, de estructura tipo NaCl.

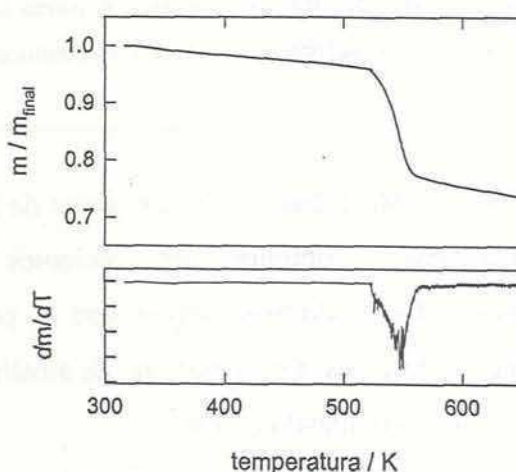


Figura 4.25 Patrón de descomposición térmica (TG) y su derivada (DTG) para la muestra de Ni(II). Rampa de 10 K/minuto en atmósfera de N<sub>2</sub> a 20 mL/min.

Mas allá de la heterogeneidad de la muestra, tenemos la siguiente reacción de descomposición térmica:



En la Fig. 4.26 se presenta la curva TG-DTG para el precursor simple de Cr(III), obtenido a 60 minutos y 493 K.

<sup>§</sup> Se utilizó esta muestra pues el envejecimiento de 60 minutos conduce a la redisolución total del Ni(II).



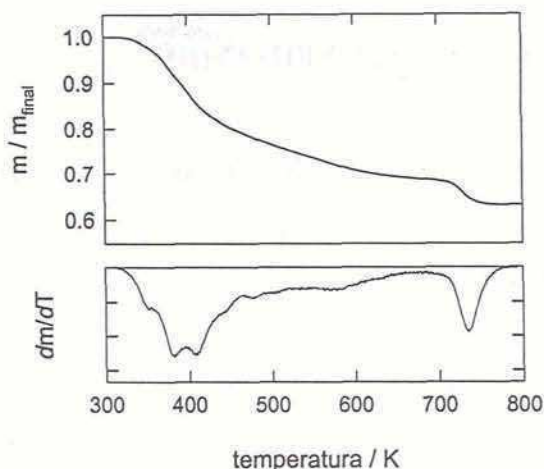
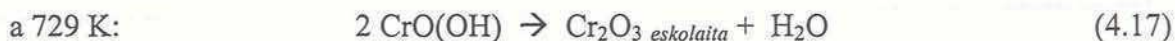


Figura 4.26 Patrón de descomposición térmica (TG) y su derivada (DTG) para la muestra de Cr(III). Rampa de 10 K/minuto en atmósfera de N<sub>2</sub> a 20 mL/min.

Según las determinaciones de PXRD, la muestra consiste en nanopartículas de CrO(OH) (ver Sec. 4.3.1.2). Esta muestra experimenta una pérdida de masa importante en torno a los 400 K, que corresponde a agua adsorbida (pico ancho en DTG). Luego, la caída de la masa se hace más suave hasta llegar a los 729 K, donde se observa el pico marcado en el DTG, propio de la deshidratación que conduce al óxido.



En la Fig. 4.27 se presentan los PXRD de los óxidos obtenidos por la descomposición térmica a 723 K de los precursores simples de Cr(III) y Ni(II).

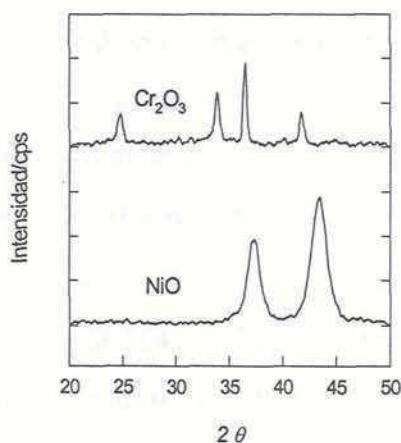


Figura 4.27 PXRD de los óxidos eskolaíta (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y bunsenita (NiO) obtenidos por descomposición térmica a 723 K y 30 minutos, de precursores simples de Cr(III) y de Ni(II), respectivamente.

#### 4.3.5.2-Descomposición térmica de HDL Ni(II)-Cr(III).

Identificados los productos de descomposición térmica de los sistemas simples, corresponde presentar y describir los resultados de los HDL propiamente dichos. En la Fig. 4.28, se presentan las curvas TG y DTG para un HDL típico, de fórmula  $\text{Ni}_{0.79}\text{Cr}_{0.21}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.105} \cdot 0.82\text{H}_2\text{O}$ .

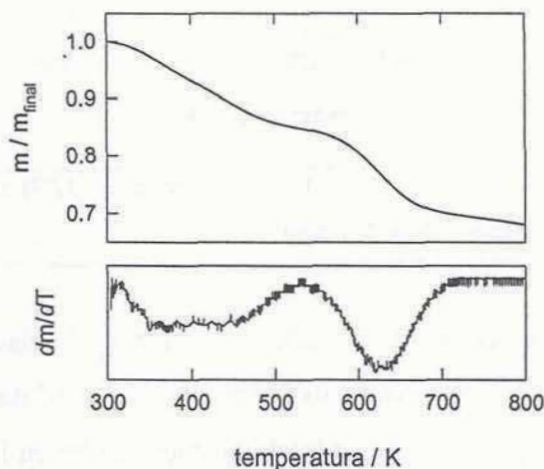


Figura 4.28 Patrón de descomposición térmica (TG) y su derivada (DTG) para el HDL de fórmula  $\text{Ni}_{0.79}\text{Cr}_{0.21}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.125} \cdot 0.82\text{H}_2\text{O}$ . Rampa de 10 K/minuto en atmósfera de  $\text{N}_2$  a 20 mL/min.

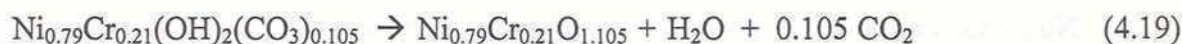
La pérdida de masa del HDL es suave y continua; los distintas etapas de descomposición (expulsión del agua interlamilar, deshidratación y descarbonatación) son difíciles de discernir. La función DTG amplifica las diferencias en la velocidad de pérdida de masa y permite ver dos etapas principales. La primera de ellas, caracterizada por el pico DTG ancho, centrado entre 350 y 450 K, puede asignarse al secado del agua interlamilar, que representa un 14 % de la masa inicial, según la siguiente reacción:



Kanekazi<sup>136</sup> caracterizó la descomposición del  $\text{Mg}_{0.66}\text{Al}_{0.33}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.165} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  utilizando PXRD a temperatura programada. Entre 433 K y 473 K, se observa que la distancia interbasal disminuye levemente con el calentamiento, pero manteniendo la estructura de HDL, y simplemente se debe a la expulsión del agua interlamilar.

El segundo pico, más agudo y definido, centrado a 650 K, corresponde a la etapa de deshidratación-descarbonatación, que implica un pérdida de masa del 16 % respecto a la masa inicial, según la siguiente reacción:

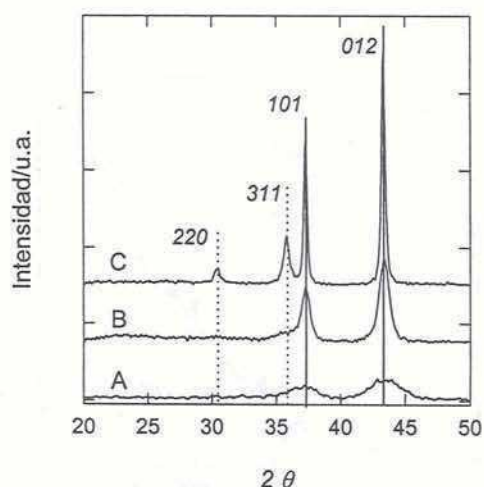




Rives,<sup>137</sup> mediante el análisis de los gases expulsados durante la descomposición de un HDL, demostró que la deshidratación de los oxhidrilos estructurales y la eliminación del carbonato interlaminar en forma de  $\text{CO}_2$  ocurren en forma prácticamente simultánea.

Generalmente se reporta como primer producto de la deshidratación una fase puramente oxidica y amorfa también llamada óxido doble laminar (LDO, de "*Layered Double Oxide*"), en analogía con su hidróxido predecesor.<sup>138</sup> Esta denominación que implica una estructura es muy cuestionable, pues una característica fundamental de esta fase es la de ser totalmente amorfa.<sup>139</sup>

Prosiguiendo con nuestro estudio, se analizaron las fases oxídicas obtenidas a tres temperaturas de recocido. A continuación, en la Fig. 4.27 se presentan tres PXRD correspondientes al HDL tratado por espacio de 30 minutos a 723, 923 y 1123 K.

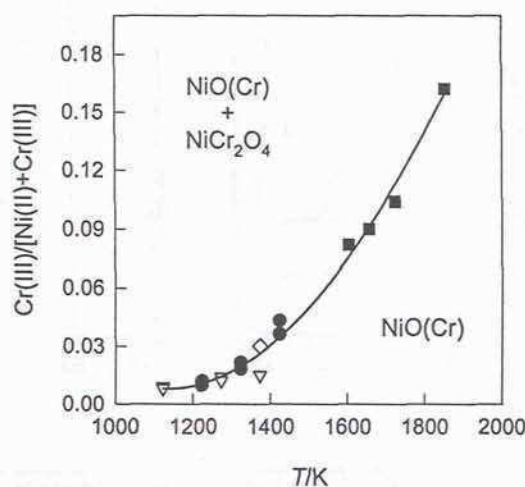


**Figura 4.29** PXRD de los óxidos obtenidos al descomponer durante 30 minutos el precursor  $\text{Ni}_{0.79}\text{Cr}_{0.21}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.105} \cdot 0.82\text{H}_2\text{O}$  a 723 K (A), 923 K (B) y 1123 K (C). Líneas punteadas: reflexiones 220 y 311 de la  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ . Líneas sólidas: reflexiones 102 y 012 del  $\text{NiO}$ .

La fase bunsenita ya es detectable a 723 K. En el PXRD no se observan señales de HDL,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ó  $\text{NiCrO}_4$ . Este comportamiento se observa en todas las muestras, independientemente de su composición. La ausencia de señal de HDL indica que no se produjo el proceso de reconstrucción con la humedad ambiente, como normalmente sucede con los HDL Mg(II)-Al(III) calcinados a bajas temperaturas.<sup>140, 66</sup>

No es llamativo que la bunsenita sea detectable a 723 K. Recientemente Vaysse *et al.*<sup>141</sup> estudiaron mediante PXRD *in situ*, la descomposición térmica de HDLs de Ni(II)-Co(III) y de Ni(II)-Fe(III). En ambos casos, tan pronto como termina de colapsar el HDL debido a la deshidratación-descarbonatación (543-553 K), la fase bunsenita es detectable. Si bien ésta exhibe baja cristalinidad, no se observan otras fases segregadas.

En nuestro caso, si bien a 723 K ya se ha iniciado el proceso de cristalización del óxido, aún estamos lejos de alcanzar el equilibrio en lo que respecta al tipo de fases presentes y su composición. Al no existir evidencias de una fase cristalina distinta de la bunsenita, podemos considerar que solamente esta fase está presente. De ser así, todo el Cr(III) debe estar contenido en la bunsenita; veremos cuan razonable resulta esta suposición. Existe información acerca de la solubilidad de Cr(III) en NiO, reportados por diversos autores y obtenidos con distintos métodos. La Fig. 4.30 compila dichos valores:



**Figura 4.30** Diagrama solubilidad de Cr(III) en bunsenita (NiO) en función de la temperatura según Chen *et al.* (●, ref. 142), Sloczynski *et al.* (◻, ref. 143), Greskovich (■, ref. 145), y Meier *et al.* (▽, ref. 21).

No hay información termodinámica sobre la solubilidad del Cr(III) en bunsenita para valores de temperatura inferiores a 1123 K. Solamente, en base a una extrapolación de los datos existentes podemos sugerir que en esas condiciones, la solubilidad debe ser menor que el 1 %.

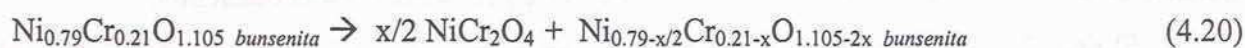
Mas allá de la limitada información existente, se puede ver que a temperaturas elevadas, la solubilidad de Cr(III) en bunsenita es cercana al 20 %. A los fines de esquematizar



del modo mas sencillo el proceso de interconversión de los óxidos mixtos, supondremos que una vez que se produce la descarbonatación-deshidratación obtenemos una bunsenita altamente sobresaturada en Cr(III), en la relación propia del HDL del que proviene. Si esto es cierto, la estructura de la bunsenita debe modificarse con el contenido de Cr(III) inicial.

Posteriormente, al alcanzar una temperatura de 923 K, la segregación de la cromita de Ni(II) es discernible en la forma de un hombro a  $2\theta = 36.5$  correspondiente a la reflexión  $311$  de la espinela  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ , solapado con el pico de la reflexión  $101$  del  $\text{NiO}$ , a  $2\theta = 37$  (ver Fig. 4.27).

En base a las consideraciones anteriores, esta etapa de la interconversión (demezclado) puede definirse en la siguiente reacción:



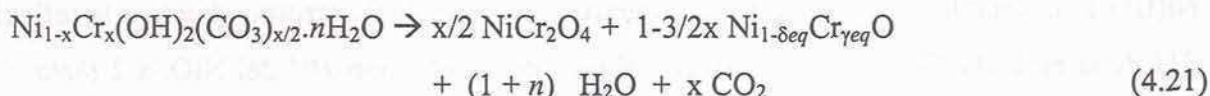
donde la fracción de Cr(III) segregado,  $x$ , no está especificada. Por simplicidad se considera un contenido de oxígeno estequiométrico en todas las fases, pese a que las bunsenitas son sensibles a la presión parcial de oxígeno.<sup>144</sup> Una vez que coexisten ambas fases cristalinas, el posterior recocido contribuye a alcanzar la condición de equilibrio. La fuerza impulsora para la expulsión del Cr(III) de la bunsenita a una temperatura determinada, radica en la reducción del grado de dopaje hasta el valor de equilibrio que indica la curva de solubilidad, a dicha temperatura. En otras palabras, la bunsenita dopada debe pasar de una condición de sobresaturación a la condición de saturación, segregando Cr(III) en forma de  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ .

Dicha fase se considera invariante en composición; el óxido  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  es una espinela normal, donde los iones Ni(II) ocupan huecos tetraédricos, mientras que los iones Cr(III) ocupan los octaédricos, exclusivamente.<sup>145</sup> El Cr(III) está severamente impedido para adoptar una coordinación distinta de la octaédrica,<sup>146</sup> e inclusive la distorsión angular de dicho octaedro es muy baja,<sup>147</sup> razón por la cual el grado de inversión de la espinela  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  es prácticamente nulo. Este es un comportamiento peculiar de este sistema de óxidos mixtos. Por ejemplo, en el caso de los óxidos mixtos de Mg(II) y Al(III) producidos al descomponer HDL, el grado de inversión (tipo de entorno del Al(III)) en la fase espinela varía con el recocido hasta alcanzar la fórmula definitiva,  $\text{Mg}^{IV}\text{Al}_{0.31}\text{Al}_{1.69}\text{O}_4$ .<sup>148</sup>

Al recocer la muestra a 1123 K, las dos fases muestran un aumento de la cristalinidad; el pico de la reflexión  $220$  de la espinela  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  es claramente discernible (ver Fig. 4.27).

Al realizar la descomposición térmica (a 723, 923 y 1123 K) de todas las muestras sintetizadas (ver Sec. 4.3.2.4), se observó la misma secuencia de aparición de fases, mas allá de

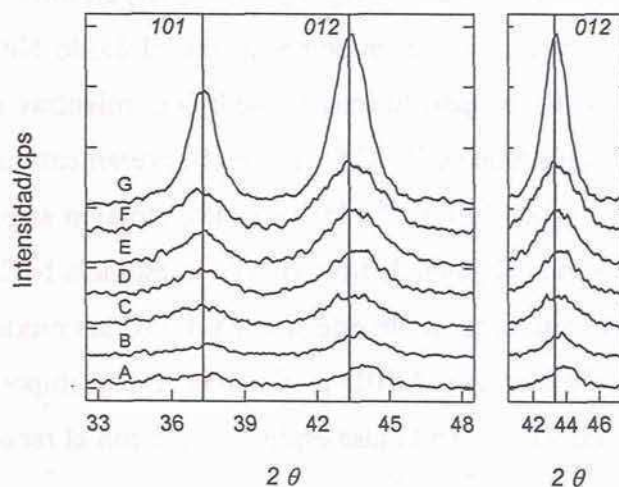
la composición. En ningún caso se detectó la presencia de eskolaita ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), aún en las muestras con alto contenido de Cr(III), que exceden el límite de solubilidad del Cr(III) en el HDL. Entonces la siguiente reacción global que representa la descomposición del HDL hasta la condición de equilibrio de fases sólidas



siendo  $\text{Ni}_{1-\delta_{eq}}\text{Cr}_{\gamma_{eq}}\text{O}$  la estequiometría final de la bunsenita, que sólo depende de la temperatura (curva de solubilidad), a una presión parcial de oxígeno determinada. En el balance de la reacción se desprecia la cantidad de Cr(III) remanente en la bunsenita.

El dopaje del NiO con Cr(III) contrae los parámetros de red de la bunsenita,<sup>149</sup> lo cual es esperable al incorporar en la red un catión de menor tamaño (ver Tabla 4.6). Sin embargo, los datos de bunsenitas dopadas con Cr(III) reportados no permiten establecer un vínculo entre el grado de sustitución,  $X_{\text{Cr(III)}}$ , y la contracción relativa de la distancia 012. Pese a esta severa limitación, describiremos el efecto estructural que tiene el contenido de Cr(III) en nuestros óxidos mixtos.

En la Fig. 4.31 se presentan los PXRD de todas la muestras descompuestas a 723 K; la serie incluye el NiO obtenido por la descomposición del precursor simple de Ni(II).

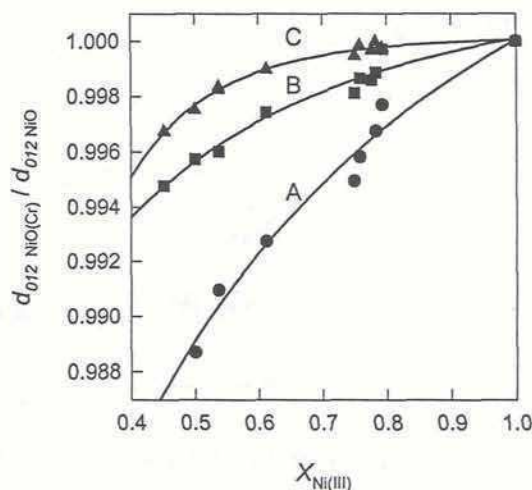


**Figura 4.31** PXRD de las bunsenitas dopadas obtenidas al descomponer (30 minutos a 723 K) los hidróxidos precursores Ni(II)-Cr(III). Las composiciones nominales son  $X_{\text{Ni(II)}}$  0.45 (A), 0.50 (B), 0.60 (C), 0.68 (D), 0.76 (E), 0.80 (F) y 1 (G).

La presencia del Cr(III) redonda en una cristalinidad sumamente inferior (área y ancho de pico) a la de la bunsenita proveniente del precursor puro. Esto sugiere que la mezcla íntima



del Cr(III) con el Ni(II) dificulta el proceso de crecimiento cristalino de la estructura tipo NaCl del NiO. También se observa que los picos se encuentran sistemáticamente desplazados hacia ángulos más grandes, es decir distancias interatómicas menores, al aumentar el contenido de Cr(III) en la muestra. En la Fig. 4.32, se presenta la variación de la distancia  $012$  del NiO dopado, relativa al valor del NiO puro, en función de la composición global del sólido, para las tres temperaturas de recocido estudiadas.



**Figura 4.32** Variación relativa de la distancia  $d_{012}$  de la bunsenita (NiO) en función de la composición nominal del precursor, para precursores calcinados durante 30 minutos a 623 K (A), 923 K (B) y 1123 K (C).

La Fig. 4.32 muestra una creciente distorsión de la red al aumentar la fracción nominal de Cr(III) en el precursor, para todo el intervalo de temperatura y composición estudiado. Esta contracción de la red llega a ser del 1.2 %. Esta variación de la distancia  $012$  es minimizada por efecto de la temperatura, indicando que los iones Cr(III) tienden a abandonar la red de NiO conforme se desarrolla el recocido. De todas formas, a 1123 K, las muestras con alto contenido de Cr(III) no han alcanzado el equilibrio, pues persiste una apreciable contracción en la red.

En las muestras recocidas a 1123 K la fase espinela cristaliza lo suficiente como para generar un patrón de difracción definido. En la Fig.4.33 se presentan los valores de  $d_{220}$  para los precursores calcinados a 1123 K

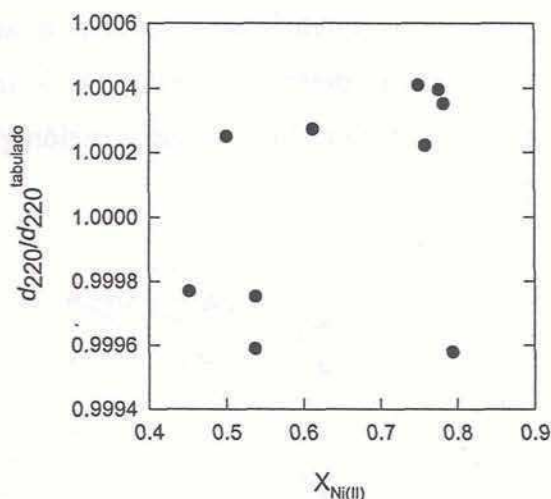
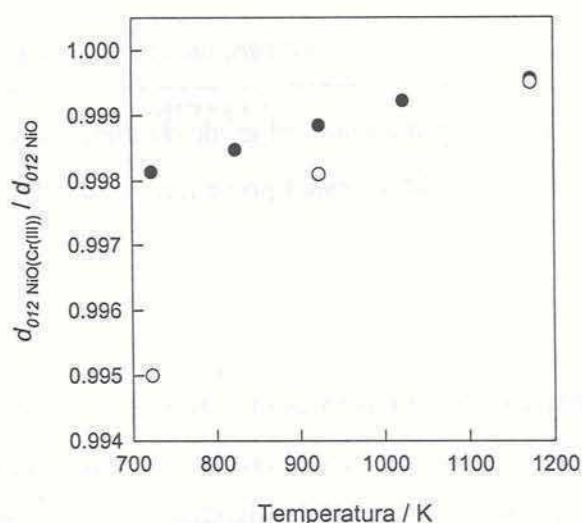


Figura 4.33 Variaciones de la distancia  $d_{220}$  de la espinela,  $NiCr_2O_4$ , obtenida a 1123 K, en función de la composición nominal del precursor.

Esta fase muestra una constancia en valor del parámetro 220, a lo largo de todo el intervalo de composiciones estudiado, por lo que la suposición de composición estequiométrica en la espinela parece ser acertada.

Clause *et al.*<sup>16</sup> también observaron un comportamiento similar para un sólido en particular. Al descomponer  $Ni_{0.75}Cr_{0.25}(OH)_2(CO_3)_{0.125} \cdot nH_2O$  a temperaturas crecientes, la contracción en el parámetro de red de la bunsenita de la estructura disminuye continuamente. La fase espinela  $NiCr_2O_4$  segregada coexiste a partir de los 823 K, y no se observan distorsiones en su estructura. En la Fig. 4.34 se comparan los valores de contracción de red reportados por estos autores con los obtenidos en este trabajo, al descomponer un HDL similar.





**Figura 4.34** Variación relativa de la distancia  $d_{012}$  de la bunsenita (NiO), en función de la temperatura de recocido del HDL  $\text{Ni}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.125} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  según Clause *et al* (●, ref.16) y este trabajo (○).

Tanto la tendencia como los valores absolutos son comparables, las diferencias pueden deberse a diferencias en el tiempo del recocido, que no es detallado en el trabajo de Clause.<sup>16</sup>

En contraste con el comportamiento de los HDL Ni(II)-Cr(III), Del Arco *et al.*<sup>150</sup> observaron mediante EXAFS que luego de descomponer el HDL  $\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.15} \cdot 0.94 \text{H}_2\text{O}$  a 723 K durante 3 horas, todo el hierro se encuentra ocupando huecos tetraédricos en una fase amorfa. Los espectros de PXRD revelan que la bunsenita que coexiste con dicha fase amorfa tiene sus distancias inalteradas, confirmando la ausencia de sustitución en su estructura. Al recocer la muestra 3 horas más, a 1023 K, el hierro conserva un entorno de coordinación tetraédrico, pero ahora incorporado en forma de una ferrita de Ni(II). Rebours *et al.*<sup>151</sup> estudiaron en detalle el caso de la descomposición térmica del HDL  $\text{Ni}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{x/2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . La aparición de una bunsenita dopada con Al(III) es confirmada por PXRD. Luego de someter este HDL a recocidos de temperaturas crecientes, el valor de  $d_{012}$  aumenta monótonamente hasta coincidir con el de la bunsenita pura, pero recién a 1173 K se observa la cristalización de la fase espinela  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ .

A la luz de las diferencias observadas en los sistemas Ni(II)-Al(III), Ni(II)-Fe(III) y Ni(II)-Cr(III), vemos que las transformaciones de los óxidos mixtos provenientes de la descomposición térmica de dichos HDLs van a estar fuertemente condicionadas por el tipo de cationes constituyentes. La facilidad con que los cationes migren en el óxido, el tipo de

entornos de coordinación que puedan adoptar y el grado de dopaje que las fases mixtas puedan admitir deben considerarse en el estudio de este tipo de transformaciones.

#### 4.4-Conclusiones finales.

-El método de la urea utilizando reactores hidrotérmicos de microondas permite obtener HDL de Ni(II)-Cr(III) altamente cristalinos en un proceso sencillo, rápido y reproducible.

-El mecanismo de formación de los HDL cristalinos consiste en la agregación ordenada de nanopartículas cristalinas de HDL que precipitan en forma homogénea, a través de la condensación homogénea de especies mixtas de Ni(II) y Cr(III).

-La cristalización del sólido puede incrementarse con el tiempo y/o la temperatura de envejecimiento, siempre que la velocidad de hidrólisis sea lo suficientemente alta como para conducir a una única etapa de nucleación.

-La concentración inicial de urea es un parámetro muy importante. Debe asegurarse que esta sea elevada, pues garantiza una velocidad de alcalinización alta, evitando la nucleación secuencial de fases segregadas.

-Cuando en Ni(II) se encuentra en exceso ( $x_{\text{Cr(III)}} < 0.2$ ), respecto de los límites estequiométricos de los HDL, se redisuelve en forma de complejos amoniacales.

-En las condiciones exploradas, la urea hidroliza cuantitativamente y es posible redissolver fases sólidas en forma de complejos amoniacales; este efecto debe considerarse en cualquier síntesis que involucre cationes con alta afinidad por el amoníaco.

-La descomposición térmica de HDL Ni(II)-Cr(III) permite obtener bunsenitas altamente sobresaturadas en Cr(III). En el intervalo comprendido entre 723 y 1123 K, este exceso de Cr(III) es función de la composición inicial de la muestra y de la temperatura de recocido. Conforme avanza el recocido, el exceso de Cr(III) se segrega como una cromita de Ni(II) estequiométrica.

#### 4.5-Referencias.

- 
- (1) Labajos F.M., Rives V., *Inorg. Chem.*, 1996, 35, 5313.
  - (2) Kooli F., Rives V., Ulibarri M.A., *Inorg. Chem.*, 1996, 35, 5313.



- (3) Petrov K., Zotov N., Mirtcheva E., García Martínez O., Rojas R. M., *J. Mater. Chem.*, 1994, 4, 4, 611.
- (4) Zeng H.C., Xu Z.P., *Chem. Mater.*, 1998, 10, 2277.
- (5) Xu Z.P., Zeng H.C., *Chem. Mater.*, 1999, 11, 67.
- (6) Del Arco M., *J. Mater. Chem.*, 1996, 6, 1419.
- (7) Kooli F., Rives V., Ulibarri M. A., *Inorg. Chem.*, 1995, 34, 5114.
- (8) Kyeong Yun S., Pinnavaia T. J., *Inorg. Chem.*, 1996, 35, 6853.
- (9) Alejandro A., Medina F., Salagre P., Correig X., Sueiras J.E., *Chem. Mater.*, 1999, 11, 939.
- (10) Rives V., Kannan S., *J. Mater. Chem.*, 2000, 10, 489.
- (11) Morpurgo S., Lo Jacono M., Porta P., *J. Mater. Chem.*, 1994, 4, 2, 197.
- (12) Morpurgo S., Lo Jacono M., Porta P., *J. Solid State Chem.*, 1995, 119, 246.
- (13) Del Arco M., Malet P., Trujillano R., Rives V., *Chem. Mater.*, 1999, 11, 624.
- (14) Gazzano M., Kagunya W., Matteuzzi D., Vaccari A., *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101, 4514.
- (15) Kagunya W., Hassan Z., Jones W., *Inorg. Chem.*, 1996, 35, 5970.
- (16) Clause O., Gazzano M., Trifirò F., Vaccari A., Zatorski L., *Appl. Catal.*, 1991, 73, 217.
- (17) Reichle W.T., *J. Catal.*, 1985, 94, 547.
- (18) Kusnetsova T.F., Burdovitsyna L.I., *Appl. Cat. A*, 1997, 152, 6.
- (19) Clause O., Rebours B., Merlen E., Trifirò F., Vaccari A., *J. Catal.*, 1992, 133, 231.
- (20) Dufour L. C., El Anssari A., Dofour P., Vareille M., *Surf. Sci.*, 1992, 269/270, 1173.
- (21) Meier G.H., Rapp R.A., *Z. Phys. Chem.*, 1971, 74, 3-6, 168.
- (22) Jobbágy M., Soler Illia G.J. de A.A., Regazzoni A.E., Blesa M.A., *Chem. Mater.*, 1998, 10, 1632.
- (23) [www.johnmorris.com.au/html/Milestone/synthesi.html](http://www.johnmorris.com.au/html/Milestone/synthesi.html)
- (24) Cumming S., *Green Chem.*, 1999, G94.
- (25) Komarmeni S., Li Q.H., Stefansson K.M., Roy R., *J. Mater. Res.*, 1993, 8, 12, 3176.
- (26) Komarmeni S., Roy R., Li Q.H., *Mater. Res. Bull.*, 1992, 27, 1393.
- (27) Mintova S., Mo S., Bein T., *Chem. Mater.*, 1998, 10, 4030.
- (28) Cresswell S.L., Parsonage J.R., Riby P.G., Thomas M.J.K., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1995, 2315.
- (29) Komarmeni S., Li Q.H., Roy R., *J. Mater. Res.*, 1996, 11, 8, 1866.
- (30) Yu W., Tu W., Liu H., *Langmuir*, 1999, 15, 6.

- 
- (31) Fetter G., Heredia G., Maubert A.M., Bosch P., *J. Mater. Chem.*, 1996, 6, 11, 1857.
- (32) Whittaker A.G., Mingos D.M.P., *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, 1994, 29, 4, 195.
- (33) Palchik O., Zhu J., Gedanken A., *J. Mater. Chem.*, 2000, 10, 1251.
- (34) Clark D.E., Sutton D.H., *Annu. Rev. Mater.*, 1996, 26, 299.
- (35) La Mer V.K., Dinegar R.H., *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, 72, 4847.
- (36) Chittofratti A., Matijevic E., *J. Colloids Interface Sci.*, 1990, 48, 65.
- (37) Gherardi P., Matijevic E., *Colloids Surf.*, 1988, 32, 257.
- (38) Mc.Fayden P., Matijević E., *J. Colloids Interface Sci.*, 1973, 44, 95.
- (39) Matijević E., *Ann. Rev. Mat. Sci.*, 1985, 15, 483.
- (40) Katsanis E. P., Matijević E., *Colloids Surf.*, 1982, 5, 3.
- (41) Brace R., Matijević E., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1973, 35, 3691.
- (42) Brinker C.J., Scherrer G.W., *Sol-Gel Science*, 1990, Academic Press, New York, Cap. II.
- (43) Ostwald, W., *Z. Phys. Chem.*, 1897, 22, 289.
- (44) Regazzoni A.E., *Formación de Magnetita ( $Fe_3O_4$ ) en Medios Acuosos y Propiedades de la Interfaz Sólido-Solución*, Tesis Doctoral, Universidad Nacional de Tucumán, 1984.
- (45) Jolivet J.P., *Metal Oxide Chemistry and Synthesis, From Solution to Solid State*, 2000, John Wiley & sons.
- (46) Cornilsen B., Reed J., *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1979, 58, 1199.
- (47) Blendel J., Bowen H.K., Coble R., *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1984, 63, 797.
- (48) Akinc M., Sordélet D., *Adv. Ceram. Mater.*, 1987, 2, 232.
- (49) Sordélet D., Akinc M., *J. Colloid Interf. Sci.*, 1988, 122, 47.
- (50) Willard H.H., Tang N.K., *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, 59, 1190.
- (51) Matijević E., *Langmuir*, 1994, 10, 8.
- (52) Candal R.J., *Estudio Fisicoquímico de la Síntesis de Precursores de Oxidos Mixtos Pulvulentos por Alcalinización Homogénea de Soluciones Acuosas*, Tesis Doctoral, Universidad de Buenos Aires, 1995.
- (53) Soler Illia G.J. de A.A., Candal R.J., Regazzoni A.E., Blesa M.A., *Chem. Mater.*, 1997, 9, 184.
- (54) Soler Illia G.J. de A.A., Jobbágy M., Candal R.J., Regazzoni A.E., Blesa M.A., *J. Dispersion Sci. Technol.*, 1998, 19, 207.



- (55) Soler-Illia G.J. de A.A., *Estudio de la Síntesis de Precursores de Óxidos Mixtos de Cu-Ni y Cu-Zn por el Método de Alcalinización Homogénea*, Tesis Doctoral, Universidad de Buenos Aires, 1998.
- (56) Warner J.C., Stitt F.B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1933**, 55, 4807.
- (57) Warner R.C., *J. Biol. Chem.*, **1942**, 142, 705.
- (58) Shaw W.H.R., Bordeaux, J.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, 80, 5337.
- (59) Fawsitt C.E., *Z. Physik. Chem.*, **1902**, 41, 601.
- (60) Werner, E.A., *J. Chem. Soc.*, **1918**, 113, 84.
- (61) Keike M.L., Schoppelrei J.W., Brill T.B., *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 7455.
- (62) Schoppelrei J.W., Keike M.L., Wang X., Klein M.T., Brill T.B., *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 14343.
- (63) Blakeley R.L., Treston A., Andrews R.K., Zerner B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 612.
- (64) Uozumi S., Furutachi H., Ohba M., Okawa H., Fenton D.E., Shindo K., Murata S., Kitko D.J., *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 6281.
- (65) Kooli F. Rives V., Ulibarri M.A., *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 5122.
- (66) Rey F., Fornés V., Rojo J.M., *J. Chem. Faraday Trans.*, **1992**, 88, 2233.
- (67) Constantino V.R.L., Pinnavaia T.J., *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 883.
- (68) Paulhiac J.L., Clause O., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 11602.
- (69) Xu R., Zeng C., *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 297.
- (70) Towle S.N., Bargar J.R., Brown G.E., Parks G.A., *J. Colloid Interface Sci.*, **1997**, 187, 62.
- (71) d'Espinose de la Caillerie J.B., Kermarec M., Clause O., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 11471.
- (72) Xu Z.P., Zeng H.C., *Chem. Mater.*, **1999**, 11, 67.
- (73) Guttman N., Müller B., *J. Solid State Chem.*, **1996**, 122, 214.
- (74) Roussel H., Briois V., Elkäim E., de Roy A., Besse J.P., *J. Phys. Chem.*, **2000**, 104, 5915.
- (75) Ogawa M., Asai S., *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 3253.
- (76) McLaughlin W.J., White J.L., Hem S. L., *J. Colloid Interface Science*, **1994**, 165, 41.
- (77) Stünzi H., Marty W., *Inorg. Chem.*, **1983**, 22, 2145.
- (78) Costantino U., Marmottini F., Nocchetti M., Vivani R., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, 1439.
- (79) Ogawa M., Kaiho H., *Langmuir*, **2002**, 18, 4240.
- (80) Martell A. E., "Coordination Chemistry", vol. II, ACS monograph 174.

- 
- (81) Martell A.E., Smith R.M., "Critical Stability Constants", vol. IV-VI, Plenum Publishing Corporation.
- (82) Avena M.J., Vázquez M.V., Carbonio R.E., de Pauli C.P., Macagno V.A., *J. Appl. Electrochem.*, 1994, 24, 256.
- (83) Candal R.J., Regazzoni A.E., Blesa M.A., *J. Mater. Chem.*, 1992, 2, 657.
- (84) Soler Illia G.J. de A.A., Jobbágy M., Regazzoni A.E., Blesa M.A., *Chem. Mater.*, 1999, 11, 3140.
- (85) Kamath P.V., Annal Therese G.H., Gopalakrishnan J., *J. Solid State Chem.*, 1997, 128, 38.
- (86) Delahaye-Vidal A., Beaudoin B., Sac-Epée N., Tekaia-Ehlsissen K., Audemer, A., Figlarz, M., *Solid State Ionics*, 1996, 84, 239.
- (87) Kolski G.B., Kildahl N.K., Margerum D.W., *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 1211.
- (88) Buratin P., Che M., Louis C.R., *J. Phys. Chem. B*, 1998, 102, 2722.
- (89) Oliva P., Leonardi J., Laurent F., Delmas C., Braconnier J.J., Figlarz M., Fievet F., de Guibert A., *J. Power Sources*, 1982, 8, 229.
- (90) Baes C.F., Mesmer R.E., *The Hydrolysis of Cations*, 1976, Wiley-Interscience, New York.
- (91) Stünzi H., Marty W., *Inorg. Chem.*, 1983, 22, 2145.
- (92) Stünzi H., Rotzinger F., Marty W., *Inorg. Chem.*, 1984, 23, 2160.
- (93) Rotzinger F.P., Stünzi H., Marty W., *Inorg. Chem.*, 1986, 25, 489.
- (94) Spiccia L., Marty W., *Inorg. Chem.*, 1986, 25, 266.
- (95) Giovanoli R., Stadelmann W., Gamsjäger H., *Chimia*, 1973, 27, 3, 170.
- (96) Ardon M., Bino A., *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 105, 7747.
- (97) Spiccia L., Stoeckli-Evans H., Marty W., Giovanoli R., *Inorg. Chem.*, 1987, 26, 474.
- (98) Christensen A.N., *Acta Chemica Scandinavica A*, 1976, 30, 133.
- (99) Magaz G., Regazzoni A.E., Blesa M.A., resultados no publicados.
- (100) Ipohorski M., *Microscopía Electrónica y Microanálisis*, ITSAM-CNEA, IT 42/95.
- (101) Ennadi A., Legrouri A., De Roy A., Besse J.P., *J. Mater. Chem.*, 2000, 10, 2337
- (102) Ipohorski M., Marcone, N.J., *Microanálisis dispersivo en energía*, ITSAM-CNEA, IT 43/95.
- (103) Cavani F., Trifiro F., Vaccari A., *Catal. Today*, 1991, 11, 173.
- (104) Bish D.L., Brindley G.W. *Am. Mineral.* 1977, 62, 458.
- (105) White W.B., *Am. Mineral.* 1971, 56, 46.



- (106) Kruissink E.C., van Reijen L.L., Ross J.R.H., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I.*, **1981**, 77, 649.
- (107) Hernández-Moreno M.J., Ulibarri M.A., Rendon J.L., Serna C.J. *Phys. Chem. Miner.*, **1985**, 12, 34.
- (108) Labajos F.M., Rives V., Ulibarri M.A., *J. Mater. Sci.*, **1992**, 27, 1546.
- (109) Pérez-Ramírez J., Mul G., Kapteijn F., Moulijn J.A., *J. Mater. Chem.*, **2001**, 11, 2529.
- (110) van der Pol A., Mojet B.L., van de Ven E., de Boer E., *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 4050.
- (111) Fogg A.M., Rohl A.L., Parkinson G.M., O'Hare D., *Chem. Mater.*, **1999**, 11, 1194.
- (112) Miller F.A., Wilkins C.H., *Anal. Chem.*, **1952**, 24, 1253.
- (113) Komarmeni S., D'Arrigo M.C., Leonelli C., Pellecani G.C., *J. Am. Ceram. Soc.*, **1998**, 81, 11, 3041.
- (114) Ookubo A., Ooi K., Hayashi H., *Langmuir*, **1993**, 9, 1418.
- (115) Nakamoto K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*; 4th Ed; Wiley: New York, **1986**.
- (116) Brindley G.W., Kikkawa S., *Am. Mineral.*, **1979**, 64, 836.
- (117) Cicerone D., *Propiedades Superficiales de Calcita y Dolomita en Suspensiones Acuosas*, Tesis Doctoral, Universidad Nacional del Sur, **1995**.
- (118) Allada R.K., Navrotsky A., Berbeco H.T., Casey W.H., *Science*, **2002**, 296, 721.
- (119) Bard J.A., Parsons R., Jordan J., *Standard Potentials in Aqueous Solution*, **1985**, Marcel Dekker Inc., New York.
- (120) Moeller T., *Inorganic Chemistry*, New York: Wiley, **1982**, pag. 70-72.
- (121) Jobbágy M., Regazzoni A.E., *Proceedings of the Sixth International Symposium on Hydrothermal Reactions*, Kochi, Japón, 25-28 Julio de **2000**.
- (122) AT-Diffract file 15-0087
- (123) del Arco M., Malet P., Trujillano R., Rives V., *Chem. Mater.*, **1999**, 11, 624.
- (124) AT-Diffract file 26-1286
- (125) López-Salinas E., García-Sánchez M., Montoya J.A., Abasolo J.A., Schifter I., *Langmuir*, **1997**, 13, 4748.
- (126) Xu Z.P., Zeng H.C., *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 1743.

- (127) Boldyreva E., In *Implications of Molecular and Material Structural in New Technologies*, Howard J.A.K., Allen F.H., Shields G.P., Eds. NATO-ASI Series E, Kluwer Academic Press, Dordrecht, 1999, p151.
- (128) Hückel W., *Theoretische Grundlagen der Organischen Chemie*, Akademische Verlagsgesellschaft: Leipzig, 1934.
- (129) Bell A., Matijevic E., *J. Phys. Chem.*, 1974, 78, 25, 2621.
- (130) Roussel H., Briois V., Elkäim E., de Roy A., Besse J.P., Jolivet J.P., *Chem. Mater.* 2001, 13, 329.
- (131) Bocclair J.W., Braterman P.S., *Chem. Mater.*, 1998, 10, 2050.
- (132) Bocclair J.W., Braterman P.S., *Chem Mater.*, 1999, 11, 298.
- (133) Bocclair J.W., Braterman P.S., Jiang J., Lou S., Yarberry F., *Chem Mater.*, 1999, 11, 303.
- (134) Hsu W.P., Ronnquist L., Matijević E., *Langmuir*, 1988, 4, 31.
- (135) Ocaña M., Matijević E., *J. Mater. Res.*, 1990, 5, 1083.
- (136) Kanazaki E., *Solid State Ionics*, 1998, 106, 279.
- (137) Rives V., *Inorg. Chem.*, 1999, 38, 406.
- (138) Hudson M.J., Carlino S., Apperley D.C., *J. Mater. Chem.*, 1995, 5, 2, 323.
- (139) Constantino V.R.L., Pinnavaia T.J., *Inorg. Chem.*, 1995, 34, 883.
- (140) Rocha J. Del Arco M., Rives V. Ulibarri M.A., *J. Mater. Chem.*, 1999, 9, 2499.
- (141) Vaysse C., Guerlou-Demourgues L., Delmas C., *Inorg. Chem.*, 2002, 41, 6905.
- (142) Chen C., Notis M.R., Williams D.B., *J. Am. Ceram. Soc.*, 1983, 66, 8, 566.
- (143) J. Słoczynski J., Kowalski Z., Wójcikiewicz T., *Bull. de L'Academie Polonaise des Sciences*, 1972, XX, 11-12, 1097.
- (144) Pelton A.D., Schmalzried H., Sticher J., *J. Phys. Chem. Solids*, 1979, 40, 1103.
- (145) Greskovich G., *J. Am. Ceram. Soc.*, 1970, 53, 9, 498.
- (146) Dra.Elsa Sileo, comunicación privada.
- (147) Crottaz O., Kubel F., Schmid H., *J. Mater. Chem.*, 1997, 7, 1, 143.
- (148) MacKenzie K.J.D., Meinhold R.H., Sherriff B.L., Xu Z., *J. Mater. Chem.*, 1993, 3, 12, 1263.
- (149) Hirschwald W., Loechel B., Nowotny J., Oblakowski J., Sikora I., Stolze F., *Bull. De L'Academie Polonaise des Sciences*, 1982, XXIX, 7-8, 369.
- (150) Del Arco M., Malet P., Trujillano R., Rives V., *Chem. Mater.*, 1999, 11, 624.



- (151) Rebours B., d'Espinose de la Caillerie J.B., Clause O., *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116, 1707.





## Apéndice I

### *Fundamentos teóricos del calentamiento por radiación de microondas*

#### A.1-El calentamiento con microondas.

A continuación discutiremos aspectos generales concernientes al calentamiento por radiación de microondas. Si bien su descubrimiento y aplicación no es tan reciente<sup>1</sup>, hoy día constituye un tópico de permanente desarrollo en ciencia de materiales.<sup>1</sup>

En esencia, las microondas son radiación electromagnética que corresponden al intervalo de frecuencias de  $3 \cdot 10^2$ - $10^5$  MHz. Así como el espectro visible se asocia a transiciones electrónicas y el infrarrojo a vibraciones en los enlaces moleculares, estas frecuencias están vinculadas al movimiento molecular, tanto por rotación de dipolos como por migración iónica. Ahora definiremos algunos de los parámetros que describen la interacción de las microondas con la materia.<sup>2</sup>

Los materiales dieléctricos responden a la radiación de microondas a través de lo que se conoce como calentamiento dieléctrico. En dichos materiales, los dipolos eléctricos presentes son los que responden al campo eléctrico aplicado por las microondas. La dinámica de reorientación de los dipolos en el campo alternante aplicado es significativa en el fenómeno de calentamiento. Cuando la reorientación dipolar es incapaz de responder a la frecuencia del campo alternante presente, se produce un desfase en la reorientación y esto origina una corriente de polarización que se encuentra *en fase* con el campo aplicado. Si el desfase de fase, la fuerza del campo y la corriente son  $\delta$ ,  $E$ , e  $I$ , respectivamente, entonces la componente

---

<sup>1</sup> Luego de la segunda guerra mundial el desarrollo exitoso del radar impulsa la investigación de las microondas, llevándolas del plano bélico al industrial. En esos años se encuentra que este tipo de radiación tiene aplicación en algunos procesos industriales, como la desulfuración del carbón. En el año 1959, en Génova, se regula su uso a nivel internacional, adoptándose la banda  $2450 \pm 43$  MHz en la mayoría de las aplicaciones. Pocos años después, son llevadas al plano doméstico, donde hasta la fecha se utilizan como fuente de calor para el calentamiento y la cocción de alimentos, haciendo las delicias del ama de casa.

en fase es  $I \sin \delta$  ( $E$  e  $I$  se encuentran  $90^\circ$  fuera de fase en un dieléctrico ideal). Como consecuencia, un calentamiento resistivo ocurre en el material. Una magnitud conveniente para medir dicho calentamiento es

$$\sin \delta \cong \tan \delta = \epsilon'' / \epsilon' \quad (\text{A.1})$$

En los líquidos, donde los dipolos rotan libremente, la frecuencia rotacional determina la capacidad de calentamiento de la sustancia. El factor de pérdida,  $\epsilon''$ , de un material indica la fracción de microondas absorbidas por dicho material, que es efectivamente transformada en calor. Por otra parte,  $\epsilon'$ , da una noción de la facilidad que tiene el material para obstruir las microondas que lo atraviesan. En general, las especies dipolares en cualquier medio poseen un tiempo de relajación característico,  $\tau$ , y la constante dieléctrica es dependiente de la frecuencia. Esto es expresado representando la constante dieléctrica como una magnitud compleja de la forma

$$\epsilon^* = \epsilon' + i\epsilon'' \quad (\text{A.2})$$

Si la relajación dipolar tiene un único  $\tau$  a una frecuencia  $\omega$  dada, las ecuaciones de Debye vinculan los parámetros del siguiente modo:

$$\epsilon'' = (\epsilon_s - \epsilon_\infty) / (1 + \omega^2 \tau^2) \quad (\text{A.3})$$

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \epsilon'' \quad (\text{A.4})$$

siendo  $\epsilon_s$  y  $\epsilon_\infty$  las constantes dieléctricas a frecuencia cero y frecuencia infinita, respectivamente.

*Fenómeno de pérdida dieléctrica:* tanto  $\epsilon''$  como  $\epsilon'$  dependen de cada material y se encuentran tabuladas, pero es el cociente entre ambas, la variable  $\tan \delta$ , la que rápidamente nos dará información sobre la factibilidad de calentar un material con microondas. A continuación se presentan algunos valores de  $\tan \delta$ , a 3000 MHz y 298 K.

Tabla A.1, susceptibilidad de diversos materiales a la radiación de microondas.

Material	$\tan \delta$
Agua	15.700
Cuarzo fundido	6
Vidrio de borosilicato	106
Polietileno	31
Poliestireno	33
Teflón PFA	15



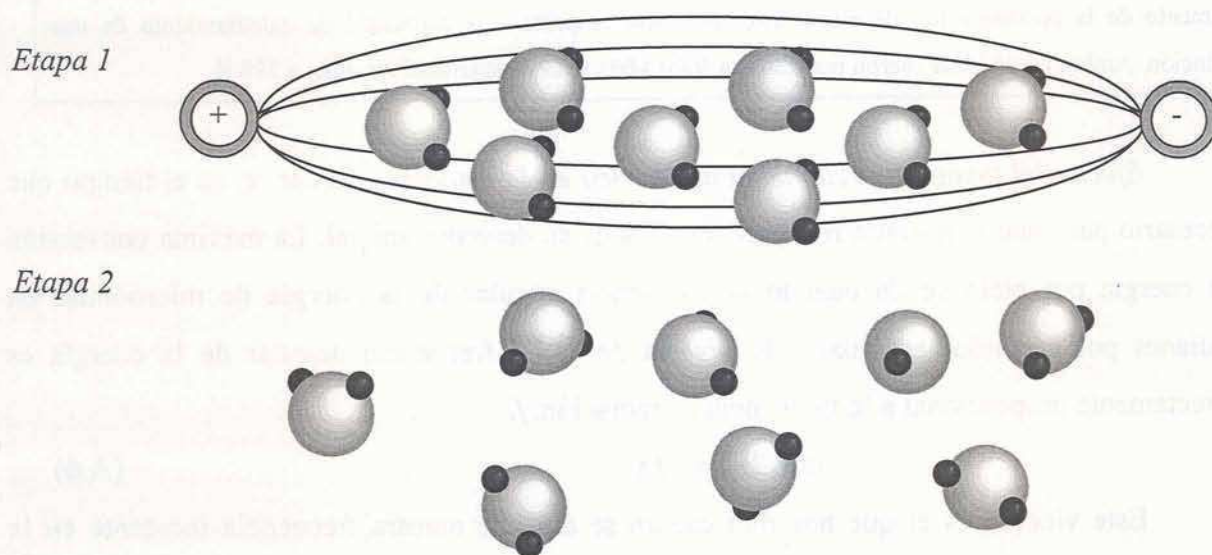
Puede verse claramente que el agua entre 2 y 3 órdenes de magnitud más susceptible al calentamiento que cualquiera de los sólidos presentados.

*Calentamiento por conducción iónica (efecto electroforético):* se debe a la migración de iones disueltos sometidos a la aplicación de un campo eléctrico externo, generando una disipación del tipo Joule,  $I^2R$ . En ese caso tenemos que:

$$\epsilon'' = (\sigma_d + \sigma_i) / (\omega \epsilon_0) \quad (\text{A.5})$$

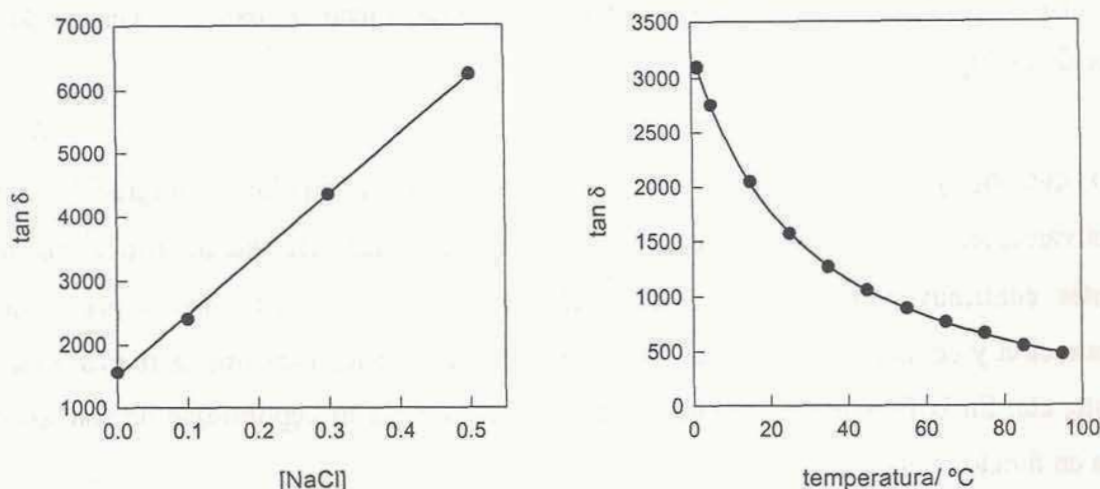
siendo que  $\sigma_d$  y  $\sigma_i$  son las corrientes por reorientación dipolar y migración iónica, respectivamente, mientras que  $\epsilon_0$  es la constante dieléctrica del vacío. Todos los iones presentes contribuyen a este efecto, pero el peso relativo de cada uno depende de su concentración y de su movilidad; esta última es función de la temperatura, la fuerza iónica, el solvente, etc. En la Figura A.2 se muestra el incremento de la susceptibilidad de una solución acuosa en función del contenido de NaCl.

*Calentamiento por rotación dipolar:* se produce por la alineación con el campo eléctrico que experimentan las moléculas con momento dipolar permanente o inducido.



Se logra que las moléculas, estadísticamente, se orienten en una dirección preferencial. Esta energía absorbida para ordenar el sistema, luego se disipa en forma de calor, al relajar (desordenar). El parámetro  $\tau$  es el tiempo de relajación, o restitución del desorden, característico, y a 2450 Mhz, la secuencia de alineación-desalineación ocurre  $4.9 \cdot 10^9$  veces por

segundo. La eficacia del calentamiento depende de  $\tau$  y éste a su vez, de la temperatura y la viscosidad.



**Figura A.2** La variación de  $\tan \delta$  en función de dos variables experimentales típicas es ejemplificada a continuación. Nótese que la influencia aumento de temperatura es de igual magnitud y tendencia opuesta al aumento de la concentración de electrolito, en lo que respecta a la capacidad de calentamiento de una solución. Ambas mediciones fueron realizadas a 3000 MHz y las de salinidad variable, a 298 K.

*Efecto del tiempo de relajación dieléctrico en la rotación dipolar*,  $\tau$ , es el tiempo que necesario para que la muestra recupere un 63% de su desorden inicial. La máxima conversión de energía por ciclo se da cuando  $\omega$  (frecuencia angular de la energía de microondas en radianes por segundo) es igual a la inversa de  $\tau$ . La frecuencia angular de la energía es directamente proporcional a la frecuencia de radiación,  $f$ .

$$\omega = 2\pi f = 1 / \tau \quad (\text{A.6})$$

Este vínculo es el que nos dirá cuanto se absorbe nuestra frecuencia incidente en la muestra y por lo tanto cuan eficiente será su calentamiento. Nuevamente éste es función de la temperatura; al aumentar ésta, la frecuencia rotacional de solvente se aleja de la coincidencia con la frecuencia incidente, y la absorción decrece. Esto se ejemplifica en la Fig. A.2 para el caso de agua pura.

*Efecto de la viscosidad del medio*: incide directamente en la capacidad de rotar de las moléculas. Esto se ilustra mejor con el caso del hielo, donde al estar las moléculas de agua confinadas a posiciones fijas en la red cristalina, su imposibilidad de rotar redunda en un factor de disipación bajo cuatro órdenes menor que el del agua líquida, pero este aumenta al subir la  $T$ , pues la restricción de posición es cada vez menor.



*Contribución relativa de cada mecanismo:* en gran medida es la temperatura la que va a condicionar el peso relativo de cada mecanismo en el proceso total de calentamiento de la muestra. Para moléculas pequeñas como el agua  $\epsilon''$  debido a la rotación dipolar disminuye con el calentamiento (Fig. A.2); en contraste, el  $\epsilon''$  de origen iónico aumenta. No es sorprendente que inicialmente gobierne el  $\epsilon''$  rotacional, para luego ser superado por el  $\epsilon''$  iónico. Son muchos los factores de peso que se modifican con la temperatura, haciendo muy compleja la posibilidad de modelar o predecir el comportamiento de una muestra dada, aun siendo un simple líquido.

*Tamaño de la muestra:* la penetración de la radiación, o profundidad crítica, en una muestra, depende de la frecuencia incidente. A una frecuencia incidente dada pueden darse dos comportamientos extremos. En el caso de tener una muestra de dimensiones mayores a esta profundidad crítica, se presentará un fenómeno de calentamiento por conducción en las zonas donde la radiación no alcanza a penetrar. Es de esperar que se observen temperaturas mayores en la superficie de la muestra. Por otra parte, si la muestra es muy pequeña, la radiación decae insignificantlyemente al atravesarla, logrando un calentamiento perfectamente homogéneo. En general, se opera con muestras de tamaños pequeños, pero si hay incidencia variable sobre la muestra, los procesos de convección originados en hervores locales y cambios de densidad, homogeneizan rápidamente la temperatura.

## A.2-Referencias.

- 
- (1) Rao K.J., Vaidhyanathan B., Ganguli M., Ramakrishnan P.A., *Chem. Mater.*, **1999**, 11, 882.
  - (2) Kingston H.M., Jassie L.B., *Introduction to Microwave Sample Preparation, Theory and Practice*, **1987**, ACS Professional Reference Book.